

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Vorgelegt von

Dipl.-Phys. Andreas Neubauer

geboren in Hutthurm

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 2015

Modellierung und Validierung ionischer
Regulationsprozesse in Nervenzellen mittels
X-Kern-Magnetresonanztomographie

Gutachter Prof. Dr. rer. nat. Lothar Schad
Prof. Dr. rer. nat. Peter Bachert

Modellierung und Validierung ionischer Regulationsprozesse in Nervenzellen mittels X-Kern-Magnetresonanztomographie

Als X-Kerne werden in der Magnetresonanztomographie (MRT) alle Kerne (das Proton ausgenommen) zusammengefasst, welche einen Kernspin > 0 aufweisen und in biologischem Gewebe vorkommen. Gerade die Kerne ^{23}Na , ^{35}Cl und ^{39}K besitzen einen Kernspin von $3/2$ und sind durch ihren ständigen Austausch zwischen Intra- und Extrazellulärraum maßgeblich an physiologischen Prozessen beteiligt. Insbesondere die Untersuchung ihrer Interaktion mit Proteinen ist deshalb von großem Interesse. Die Herausforderungen, die an die X-Kern-MRT gestellt werden sind die Extraktion des relevanten Signals, welches durch die Interaktion von Ionen mit Proteinen zustande kommt, die geringe Signalausbeute und die schwere Kontrollierbarkeit biologischer Parameter

In der vorliegenden Arbeit wurde eine tripelquantengefilterte Sequenz mit zeitproportionalem Phaseninkrement (TQTPPI) sowie eine Spin-Echo- und eine Inversion-Recovery-Sequenz dazu verwendet die Anteile der Single- (SQ) und Tripelquantenresonanzen (TQ) von ^{23}Na , ^{35}Cl und ^{39}K spektroskopisch zu trennen, die Relaxationsparameter, das Verhältnis TQ/SQ, die Korrelationszeit τ_c sowie die quadrupolare Kopplungskonstante χ Anhand von Relaxationsphantomen zu bestimmen. Es zeigte sich, dass mit ^{39}K der höchste Wert für TQ/SQ von 1,19 erreicht werden kann. Für Korrelationszeiten von ^{23}Na , ^{35}Cl und ^{39}K konnten Werte zwischen $(1, 14 \pm 2, 28)$ ns und $(18, 33 \pm 2, 32)$ ns ermittelt werden. Für die Kopplungskonstanten χ wurden für die drei Kerne Werte im Bereich von $(1, 27 \pm 2, 33)$ kHz bis $(11, 91 \pm 5, 25)$ kHz ermittelt.

Darüber hinaus konnte die TQTPPI-Sequenz erfolgreich mit einem MRT-Kompatiblen Bioreaktor kombiniert werden. Dieser enthält eine dreidimensionale Zellkultur und ermöglicht es, Versuche mit biologischem Material unter sehr exakten Kontrollbedingungen durchzuführen. Die Na-/K-ATPase der Zellen wurde mittels 20 mM Ouabain blockiert, was zum Erscheinen einer TQ-Resonanz im TQTPPI-Spektrum führte, welche ohne Ouabain nicht zu beobachten war. Mit dieser Arbeit wird die X-Kern-MRT als ein hervorragendes Werkzeug zur Beobachtung zellulärer Vorgänge bewiesen.

Modeling and Validation of Ionic Regulatory Processes with X-Nuclei-MRI

In Magnetic Resonance Imaging (MRI) all nuclei (except protons), which carry a nuclear spin > 0 and occur in biological tissue are called X-nuclei. Especially ^{23}Na , ^{35}Cl and ^{39}K are in the focus of research. These nuclei carry a nuclear spin in the magnitude of $3/2$ and due to their ongoing exchange between the intra- and extracellular compartments they are heavily involved in physiological processes. Therefore, the examination of their interaction with proteins is of huge interest. The challenges X-Nuclei-MRI has to face are the extraction of the relevant signal contribution, i.e. when the ions are interacting with proteins, the low signal to noise ratio and to have hardly control over biological systems.

In this work a Triple Quantum Filtered sequence with Time Proportional Phase Increment (TQT-PPI), as well as a Spin-Echo- and an Inversion-Recover-sequence were used to separate the single- (SQ) and triplequantum (TQ) resonances of ^{23}Na , ^{35}Cl and ^{39}K in a spectroscopical way, in order to extract the relaxation parameters, determine the ratio TQ/SQ, the correlation time τ_c and the quadrupolar interaction constant χ by using relaxation phantoms. It turned out that ^{39}K obtains the highest value for TQ/SQ of 1.19. The correlation time for ^{23}Na , ^{35}Cl and ^{39}K was found in an range from $(1, 14 \pm 2, 28)$ ns to $(18, 33 \pm 2, 32)$ ns. The values obtained for the coupling constant χ were found in a range from $(1, 27 \pm 2, 33)$ kHz to $(11, 91 \pm 5, 25)$ kHz.

Additionally the TQTPPI sequence could be successfully combined with a MRI compatible bioreactor setup, containing a three dimensional cell culture. This setup provides the ability of running experiments with biological material while keeping full control over the system. The Na-/K-pump was blocked in the cell culture with 20 mM Ouabain leading to an appearance of a TQ-Resonance. This resonance did not appear without Ouabain. This proofs X-Nuclei-MRI as a valuable tool for monitoring cellular processes.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theorie	7
2.1	Grundlagen der Kernspinresonanz	7
2.1.1	Kernspin und magnetisches Moment	7
2.1.2	Kern-Zeeman-Effekt	9
2.1.3	Makroskopische Magnetisierung	10
2.1.4	Bewegungsgleichung der makroskopischen Magnetisierung	11
2.1.5	Anregung durch HF-Pulse	11
2.1.6	Relaxation der makroskopischen Magnetisierung	13
2.1.7	NMR-Sensitivität	18
2.2	Magnetresonanztomographie	19
2.2.1	Grundkomponenten eines Magnetresonanztomographen	19
2.2.2	Sende- und Empfangsspulen	21
2.2.3	Ortskodierung und k -Raum	26
2.2.4	Gesichtsfeld	28
2.2.5	Auflösung	30
2.2.6	Bildgebungstechniken	31
2.2.7	MRT-Kontraste	34
2.3	Beschreibung von Spin-3/2-Kernen	37
2.3.1	Elektrische Quadrupolwechselwirkung	37
2.3.2	Irreduzible Tensoroperatoren	41
2.3.3	Thermische Relaxationsprozesse in isotroper Umgebung	46
2.3.4	Thermische Relaxationsprozesse in anisotroper Umgebung	52
2.3.5	Spektraltypen und Relaxation im Einkompartiment-Modell	56
2.4	Theoretische Behandlung der verwendeten Pulssequenzen	62
2.4.1	Inversion-Recovery-Sequenz	62
2.4.2	Spin-Echo-Sequenz	63
2.4.3	Tripelquantengefilterte (TQF-) Sequenz	64
2.4.4	Tripelquantengefilterte Sequenz mit zeitproportionalem Phaseninkrement (TQTPPI-Sequenz)	65
3	Material und Methoden	69
3.1	Magnetresonanztomographen und verwendete Spulen	69
3.2	Verwendete Phantome	72
3.3	MRT kompatibler Bioreaktor	73
3.4	Spezifische Inhibition der Na-/K-ATPase	75
3.5	Messesequenzen	76
3.5.1	Single-Pulse-Sequenz	76

3.5.2	Flipwinkelkalibrierung	76
3.5.3	Spektroskopische Untersuchungen	78
3.5.4	Bildgebung mit Ultra Short Echo Time Sequenzen	86
4	Ergebnisse	89
4.1	Nullquantenkohärenzen	90
4.1.1	Natrium	90
4.1.2	Chlor	93
4.1.3	Kalium	95
4.2	Einquantenkohärenzen	97
4.2.1	Natrium	97
4.2.2	Chlor	101
4.2.3	Kalium	103
4.3	Tripelquantenkohärenzen	105
4.3.1	Variation des Agaroseanteils	106
4.3.2	Variation der Ionenkonzentration	117
4.3.3	Messungen an polykristallinem KCl	131
4.3.4	Vergleich der TQTPPI- mit einer konventionellen TQF-Sequenz	132
4.4	Extraktion der Korrelationszeit und der Kopplungskonstanten	140
4.4.1	Natrium bei 9,4 T	141
4.4.2	Natrium bei 21,1 T	145
4.4.3	Chlor bei 21,1 T	148
4.4.4	Kalium bei 21,1 T	151
4.5	Untersuchung von dreidimensionalen Zellkulturen	154
4.6	Anwendbarkeit der TQTPPI-Sequenz in der Bildgebung	159
5	Diskussion	165
5.1	Messung und Vergleich der Relaxationszeiten von Nullquantenkohärenzen	165
5.2	Messung und Vergleich der Relaxationszeiten von Einquantenkohärenzen	166
5.3	Messung von Tripelquantenkohärenzen	167
5.4	Berechnungen der Korrelationszeit und der Kopplungskonstanten	169
5.5	Messung von dreidimensionalen Zellkulturen	171
5.6	Anwendbarkeit der TQTPPI-Sequenz in der Bildgebung	172
6	Zusammenfassung und Ausblick	173
A	Irreduzible Tensoroperatoren	175
B	Wertetabellen	179
B.1	Natrium	179
B.2	Chlor	185
B.3	Kalium	187

Kapitel 1

Einleitung

Mit der Veröffentlichung von Damadian [Dam71] wurde sehr eindrucksvoll das Ableiten von Biomarkern aus Datensätzen der Magnetresonanztomographie demonstriert. Seitdem wurde eine Vielzahl von Messsequenzen für die Protonen-Magnetresonanztomographie (MRT) entwickelt um aus diesen Parametern Biomarker für Pathologien, wie sie beim Schlaganfall oder in Tumoren vorliegen, abzuleiten.

Die X-Kern-MRT, welche die, in biologischem Gewebe vorkommenden Atomkerne, mit einem Kernspin > 0 ausnutzt, gewinnt bei der Suche nach solchen Biomarkern immer mehr an Bedeutung. Der Grund hierfür sind Kerne wie ^{23}Na , ^{39}K und ^{35}Cl . Diese drei Kerne besitzen einen Kernspin von $3/2$ und können somit mittels der MRT detektiert werden. Das Besondere an diesen Kernen ist die physiologische Rolle die sie im lebenden Organismus einnehmen.

So ist vor allem das intra-/extrazelluläre Verhältnis von ^{23}Na , ^{39}K und ^{35}Cl ausschlaggebend um ein Potential über die Zellmembran aufrechtzuerhalten, welches bei Nervenzellen bei ca. -70 mV liegt [Alb15]. Da dieses *Membranpotential* keineswegs einen Gleichgewichtszustand darstellt, muss es künstlich aufrechterhalten werden. Die Zellen schaffen dies, indem sie unermüdlich Ionen entgegen ihres elektrischen, sowie Konzentrationsgradienten vom Intrazellulär- in den Extrazellulärraum und umgekehrt pumpen.

Ist eine Nervenzelle intakt, so beträgt das Konzentrationsverhältnis von intrazellulärem $^{23}\text{Na}_i$ zu extrazellulärem $^{23}\text{Na}_e$ ca. 10 mM/ 145 mM ($^{39}\text{K}_i/^{39}\text{K}_e = 140$ mM/ 10 mM, $^{35}\text{Cl}_i/^{35}\text{Cl}_e = 7$ mM/ 150 mM) [Arm03]. Um dieses Verhältnis zu stabilisieren ist die Na/K-ATPase verantwortlich. Dabei handelt es sich um ein Transmembranprotein, welches bei jeder Konformationsänderung zwei Kaliumionen in und drei Natriumionen aus der Zelle transportiert [NG89]. Beim Menschen werden für diesen Vorgang ca. 70% des täglichen Energiebedarfs verbraucht.

Nervenzellen benötigen das Membranpotential um *Aktionspotentiale* weiterzuleiten. Ein solches Potential entsteht, wenn ein Rezeptor einer Nervenzelle durch einen Reiz (z.B. Hitze) stimuliert wird. Durch diese Stimulation öffnen an der Zellmembran *Ionenkanäle*, was einen Ausgleich des Ungleichgewichts der einzelnen Ionen und somit einen Zusammenbruch des Membranpotentials zur Folge hat [Alb15]. Das Ein- bzw. Ausströmen von Ionen wird als Ionenstrom bezeichnet.

Dieser hat wiederum Einfluss auf die benachbarten Zellen, welche bei einem ausreichend intensiven Reiz ebenfalls mit einer Depolarisation ihrer Membran antworten. Somit entsteht eine Kaskadenentladung entlang der Nervenfasern.

Solche Ionenströme werden aktuell überwiegend mit zwei Techniken untersucht. Zum Einen mittels Fluoreszenz Imaging und zum Anderen mittels Patch-Clamp-Verfahren [BM83]. Beim Fluoreszenz Imaging wird ein Farbstoff ins Zellinnere eingebracht, der mit den zu untersuchenden Ionen eine Bindung eingeht. Durch andauernde Beleuchtung der Zellen kann durch ein Zustandekommen dieser Bindung eine Verschiebung der Emissionswellenlänge beobachtet werden. Dieser Effekt ist umso größer, je mehr Ionen in die Zellen strömen.

Mittels Patch-Clamp-Techniken ist es möglich, Ionenströme an einzelnen Zellen, sowie einzelnen Ionenkanälen, zu untersuchen. Hierzu wird eine Mikropipette verwendet, die klein genug ist einzelne Membranproteine zu isolieren. Beide Techniken haben aber entscheidende Nachteile. Beim Fluoreszenz Imaging beeinflussen die sehr großen Farbstoffmoleküle erheblich die physiologischen Eigenschaften der Zelle. Außerdem birgt das Einbringen des Farbstoffs ein erhöhtes Mortalitätsrisiko, welches nicht selten zum Tod der Zelle führt. Bei Patch-Clamp können nur einzelne Zellen oder Membranproteine untersucht werden und eine Untersuchung an einem Zellverband oder gar an Gewebe ist nicht möglich.

Die X-Kern-MRT bietet als nichtinvasives Verfahren das ideale Werkzeug um das Signal von ^{23}Na , ^{39}K und ^{35}Cl in biologischem Gewebe zu erfassen. Diese drei Kerne besitzen aufgrund ihres Kernspins von $3/2$ vier quantenmechanische Niveaus und können sogenannte Multiquantenkohärenzen ausbilden [Sli89]. Dies ist insofern interessant, da sich diese Übergänge nur dann ausbilden, wenn die Bewegungsfreiheit der Ionen eingeschränkt ist [RSJ91], was beispielsweise beim Passieren der Zellmembran der Fall ist. In der Literatur gibt es viele Vorschläge wie diese Übergänge gezielt aus dem Messsignal gefiltert [VdMWM02, VdM03a, FOB⁺13] und biologischen Prozessen zugeordnet werden können. Jedoch ist es bei einem konventionellen Tripelquantenfilter, welcher die Kohärenzen über drei quantenmechanische Niveaus filtert und den Rest unterdrückt, nicht möglich etwaige Signalbestandteile von Einzel- (Single-) und Doppelquantenkohärenzen zu erkennen. Um dies zu ermöglichen kann eine Sequenz mit zeitproportionalem Phaseninkrement (TQTPPI-Sequenz) verwendet werden [VdM03a]. Mit dieser Technik können Single- (SQ-), Doppel- (DQ-) und Tripelquantenkohärenzen (TQ-Kohärenzen) spektroskopisch getrennt und ausgewertet werden. Aufgrund der Möglichkeit der spektroskopischen Trennung der einzelnen Signalbestandteile bietet diese Technik den vielversprechendsten Ansatz um die Interaktion von Ionen in biologischem Gewebe zu untersuchen

Das Problem bei Versuchen mit biologischem Gewebe ist die Biologie an sich. Als Physiker will man sein Experiment so genau wie möglich kontrollieren um anschließend genaue Aussagen von den gewonnenen Daten ableiten zu können. In der Biologie ist das schlicht nicht möglich.

Im Tiermodell können physiologische Parameter wie Perfusion, pH-Wert, und Ionenkonzentration nicht annähernd kontrolliert werden, was eine genaue Interpretation oft erschwert. Um

während der Messungen verlässliche Bedingungen aufrechtzuerhalten ist es sinnvoll, Zellkulturen im MRT zu messen. In der Praxis gestaltet sich dies aber schwierig, da Zellkulturen normalerweise in sog. *Monolayern* gezüchtet werden, die lediglich eine einzige Lage Zellen enthalten und somit nicht genügend Signal für ein MRT-Experiment liefern können. Des Weiteren müssen während des gesamten Versuchs die Bedingungen wie sie in einem Inkubationsschrank herrschen aufrechterhalten werden. Die Kombination von MRT und Zellkulturen wurde im Jahr 2013 sehr eindrucksvoll von Gottwald et al. [GKG⁺13] gelöst. Hier wurde ein Versuchsaufbau bestehend aus einem MRT-kompatiblen Bioreaktor, welcher eine dreidimensionale Zellkultur enthält, einer Peristaltikpumpe, die die Kultur mit Zellkulturmedium versorgt und einer Gasmischanlage für die Begasung des Kulturmediums vorgestellt. Mit diesem Aufbau war es möglich, eine Zellkultur über längere Zeit im MRT am Leben zu erhalten und kontrastmittelgestützte Untersuchungen durchzuführen.

Das Hauptziel dieser Arbeit ist die Evaluierung der Anwendbarkeit der X-Kern-MRT unter Ausnutzung der Kerne ^{23}Na , ^{39}K und ^{35}Cl zur Messung von zellulären Regulationsmechanismen.

Der erste Schritt in dieser Arbeit ist, die Relaxationsparameter der Null-, Einzel-, und Tripelquantenkohärenzen von ^{23}Na , ^{35}Cl und ^{39}K mittels einer Inversion-Recovery-, einer Spin-Echo- und der TQTPPI-Sequenz zu ermitteln und zu vergleichen. Um dies durchzuführen werden MRT-Phantome mit NaCl- und KCl-Lösung verwendet. Pro Kern werden zwei verschiedene Messreihen durchgeführt. Um Messungen in Abhängigkeit des Grades der Bewegungseinschränkung durchzuführen werden Phantome mit verschiedenen hohen Agaroseanteilen und konstanter Ionenkonzentration gemessen. Die zweite Messreihe wird mit verschiedenen Ionenkonzentrationen und einem Agaroseanteil von 7,5 % durchgeführt.

In einem zweiten Schritt sollen die ermittelten Parameter dazu verwendet werden, die Korrelationszeit und die Kopplungskonstante der quadrupolaren Wechselwirkung der einzelnen Ionen bei eingeschränkter Bewegung und unterschiedlich hoher Konzentration zu bestimmen. Im Fall der TQTPPI-Sequenz soll der relative Anteil aus Tripel- und Singlequantenresonanzen für die einzelnen Kerne und Proben bestimmt werden. Die ermittelten Parameter bilden eine Vergleichsgrundlage für die einzelnen Sequenzen. Bei einer späteren in-vivo-Anwendung der TQTPPI-Sequenz können die ermittelten Parameter dazu verwendet werden, die Ergebnisse besser interpretieren zu können.

Ein weiterer Schritt ist die Untersuchung von ^{23}Na -Tripelquantenkohärenzen unter Verwendung des Bioreaktorsystems mittels der TQTPPI-Sequenz. Hier soll der Einfluss einer teilweisen Blockade der Na-/K-ATPase auf das Messsignal untersucht werden. Anhand dieses Experiments wird evaluiert, ob die Kombination aus Bioreaktorsystem und MRT gezielt zum Messen von Regulationsmechanismen in Zellkulturen verwendet werden kann.

Als letzter Schritt wird die TQTPPI-Sequenz mit einer zweidimensionalen *Ultra-Short-Echo-*

Time- (UTE)-Sequenz kombiniert. Hier muss das Anregungsschema und die Datenakquisition angepasst sowie ein Rekonstruktionsalgorithmus entwickelt werden. Es soll festgestellt werden, ob der Vorteil der TQTPPI-Sequenz, die Separation verschiedener Quantenübergänge, auch für die Bildgebung nutzbar gemacht werden kann.

Kapitel 2

Theorie

Dieser Abschnitt beinhaltet das theoretische Grundgerüst der vorliegenden Arbeit. Zuerst werden die physikalischen Grundlagen der Kernspinresonanz erläutert. Anschließend folgt eine Beschreibung der Magnetresonanztomographie. Die Beschreibung von Spin-3/2-Kernen wird in einem gesonderten Kapitel abgehandelt. Zum Schluss dieses Abschnitts werden die verwendeten Sequenzen theoretisch beschrieben.

2.1 Grundlagen der Kernspinresonanz

Dieser Abschnitt widmet sich der Beschreibung der physikalischen Grundlagen der *Kernspinresonanz* (engl. *Nuclear Magnetic Resonance NMR*). Ausführlichere Beschreibungen sind in [Abr61], [Sli89] und [Lev08] zu finden.

2.1.1 Kernspin und magnetisches Moment

Alle Atomkerne setzen sich aus den Kernbausteinen, den Nukleonen, zusammen. Dabei unterscheidet man zwischen den elektrisch positiv geladenen Protonen und den elektrisch neutralen Neutronen. Weist ein Atomkern eine ungerade Anzahl an Protonen oder Neutronen auf, so besitzt dieser einen Kernspin \mathbf{I} . Analog zum Gesamtdrehimpuls der Elektronenhülle liefert die Vektorsumme aus den Spins der Protonen, Neutronen und den Bahndrehimpulsen der Nukleonen den Gesamtkernspin (kurz: Kernspin). Ebenfalls analog zum Elektronenspin ist der Kernspin mit einem magnetischen Moment verknüpft:

$$\boldsymbol{\mu}_I = \gamma \mathbf{I} \tag{2.1}$$

Dabei ist die Konstante γ das *gyromagnetische Verhältnis* des jeweiligen Atomkerns, welches auch ein Maß für die NMR-Sensitivität der verschiedenen Atomkerne ist. Verschiedene Werte für γ sind in Tabelle 2.1 angegeben. Der Wert für das relative gyromagnetische Verhältnis errechnet sich aus dem gyromagnetischen Verhältnis des jeweiligen Kerns in Bezug auf den des Protons (γ_X/γ_H). Das gyromagnetische Verhältnis ist mit einer weiteren Größe, dem Kernmagneton μ_K , in das das Plancksche Wirkungsquantum \hbar , die Elementarladung e und die Ruhemasse des

Kern	$\gamma \left[\frac{10^6 \text{ rad}}{\text{Ts}} \right]$	$\gamma \left[\frac{\text{MHz}}{\text{T}} \right]$	rel. γ
^1H	267,51	42,58	1,00
^{23}Na	70,76	11,26	0,26
^{35}Cl	26,24	4,18	0,098
^{39}K	12,50	1,99	0,047

Tabelle 2.1: Werte von γ für NMR-sensitive Kerne in biologischem Gewebe.

Protons m_P einfließen, verknüpft.

$$\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_P} \quad (2.2)$$

Unter Zuhilfenahme des Kern-Landé-Faktors g_I lässt sich γ wie folgt berechnen:

$$\gamma = \frac{g_I \mu_K}{\hbar} \quad (2.3)$$

Im Vergleich mit dem Bohrschen Magneton ist das Kernmagneton aufgrund des Massenverhältnisses von $m_P/m_e \approx 1836$ um mehr als drei Größenordnungen kleiner. Aus der direkten Proportionalität von μ_K zu γ folgt, dass auch die magnetischen Momente $\vec{\mu}_I$ um den gleichen Faktor kleiner sind als die magnetischen Momente der Elektronen.

Für den Spinoperator $\hat{\mathbf{I}}$ des Kernspins gelten die folgenden Kommutatorrelationen:

$$\left[\hat{I}_i, \hat{I}_j \right] = \varepsilon_{ijk} \hbar \hat{I}_k \quad (2.4)$$

$$\left[\hat{\mathbf{I}}^2, \hat{I}_i \right] = 0 \quad (2.5)$$

Wird die z-Achse als Quantisierungsrichtung gewählt gelten die folgenden Eigenwertgleichungen:

$$\hat{\mathbf{I}}^2 |I, m\rangle = I(I+1)\hbar^2 |I, m\rangle \quad (2.6)$$

$$I_z |I, m\rangle = m\hbar |I, m\rangle \quad (2.7)$$

$$\text{mit } m = -I, -I+1, \dots, +I \quad (2.8)$$

Die orthonormierten Eigenfunktionen $|I, m\rangle$ werden durch die Quantenzahl des Kernspins I und die magnetische Quantenzahl m charakterisiert, wobei I entweder halb- oder ganzzahlig ist. Der Wertebereich von I liegt im Fall des Kernspins zwischen 0 und $15/2$ [HW03]. Liegt kein äußeres Magnetfeld an, so sind die Energieeigenwerte des Kerns $(2I+1)$ -fach entartet. Erst durch Anlegen eines äußeren Magnetfelds mit der Stärke B_0 wird diese Entartung aufgehoben. Pieter Zeeman konnte dies als erster am Spektrum der Atomhülle von Natrium nachweisen und erhielt 1902 für die Entdeckung des fortan genannten *Zeeman-Effekts* den Nobelpreis für Physik. Der nächste Abschnitt geht genauer auf das Phänomen des Zeeman-Effekts ein.

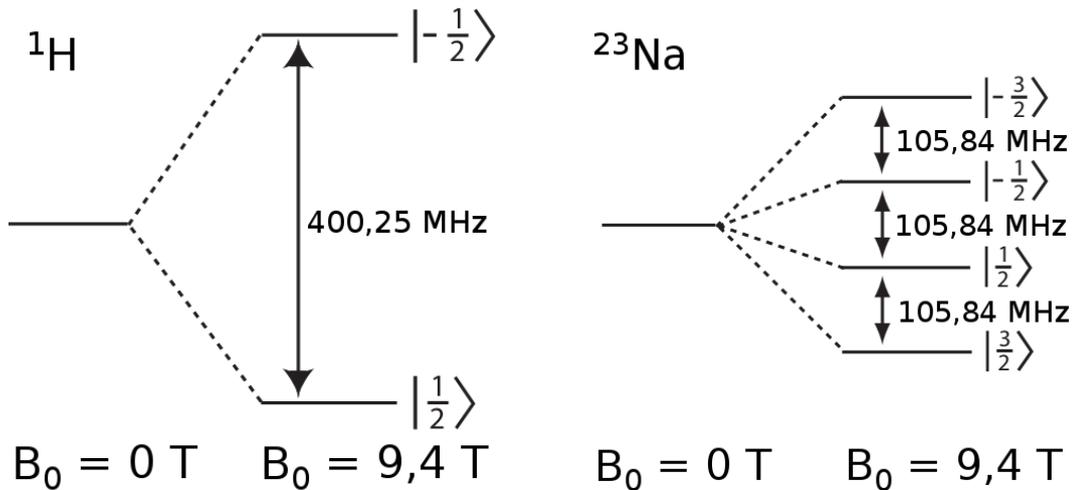


Abbildung 2.1: Zeeman-Aufspaltung im homogenen Magnetfeld. Liegt kein äußeres Feld an sind die möglichen $(2I + 1)$ Zustände entartet. Ein angelegtes Feld von 9,4 T führt bei Protonen (links) zu einer zweifachen und bei Natrium (rechts) zu einer vierfachen Aufspaltung

2.1.2 Kern-Zeeman-Effekt

Wie bereits erwähnt wird die Entartung der Energiezustände durch das Anlegen eines äußeren Magnetfelds mittels des Zeeman-Effekts aufgehoben. Die quantenmechanische Beschreibung erfolgt durch den Zeeman-Hamiltonoperator H_z :

$$H_z = -\boldsymbol{\mu}\mathbf{B} = -\gamma\mathbf{I}\mathbf{B} \quad (2.9)$$

Liegt nun ein äußeres Magnetfeld in z-Richtung an ($\mathbf{B} = (0, 0, B_0)$) vereinfacht sich Gleichung 2.9 zu:

$$H_z = -\gamma I_z B_0 \quad (2.10)$$

Die Energieeigenwerte ergeben sich aus der Eigenwertgleichung:

$$H_z|I, m\rangle = E_m|I, m\rangle \quad (2.11)$$

$$E_m = -m\gamma\hbar B_0 \quad (2.12)$$

Somit ergeben sich für Atomkerne $(2I + 1)$ mögliche Energieniveaus. Im Fall von Protonen liegt demnach eine Aufspaltung in zwei und im Fall von Spin-3/2-Kernen in vier Energieniveaus vor. Abbildung 2.1 illustriert diese Aufspaltung für Protonen (links) mit der Übergangsenergie $\Delta E = \hbar\omega_{0,1\text{H}}$ und für Natrium (rechts) mit der Übergangsenergie $\Delta E = \hbar\omega_{0,23\text{Na}}$ bei einer Feldstärke von 0 und 9,4 T.

2.1.3 Makroskopische Magnetisierung

In diesem Abschnitt wird die *makroskopische Magnetisierung* zur Beschreibung des von Protonen erzeugten MRT-Signals eingeführt. Für Spin-3/2-Systeme ist dieses Bild nicht mehr ausreichend und man benötigt zur Beschreibung des MRT-Signals irreduzible Tensoroperatoren (vgl. Abschnitt 2.3).

Bezieht man sich auf die Richtwerte der *World Health Organization (WHO)* so liegt der Wasseranteil eines gesunden normalgewichtigen erwachsenen Menschen zwischen 55 % und 65 %. Für die folgende Abschätzung wird der Maximalwert von 65 % angenommen. Ein Volumen von $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ enthält somit ca. 10^{20} Protonen, was eine weitere makroskopische Betrachtung rechtfertigt. Die makroskopische Magnetisierung erhält man aus den Besetzungswahrscheinlichkeiten p_m der einzelnen Energieniveaus E_m des Protons. Im thermischen Gleichgewicht sind diese durch die Boltzmann-Statistik gegeben:

$$p_m = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{-\gamma \hbar m B_0}{k_B T}\right) = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{E_m}{k_B T}\right) \quad (2.13)$$

$$\text{mit } Z = \sum_{m=-I}^I \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

Dabei sind Z die Zustandssumme, k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur in K. Bei 9,4 T und einer Körpertemperatur von 310 K tragen somit etwa 10^{15} Kerne im Volumen $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ zum Signal bei. Anschaulich lässt sich dieses Ergebnis auch so darstellen, dass von einer Million Spins lediglich zehn zum Signal beitragen.

Die Statistik eines quantenmechanischen Systems lässt sich mit dem *Dichteoperator* σ beschreiben:

$$\sigma = \sum_m p_m |\Psi_m\rangle \langle \Psi_m| \quad (2.15)$$

Die Vektorsumme der Erwartungswerte der magnetischen Momente pro Volumen ergibt schließlich die makroskopische Magnetisierung \mathbf{M} :

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \langle \boldsymbol{\mu}_i \rangle = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \gamma \langle \mathbf{I}_i \rangle \quad (2.16)$$

Die Spur des Produkts aus Dichte- und Spinoperator liefert schließlich die Erwartungswerte der Spinkomponenten:

$$\langle I_i \rangle = \text{Tr}\{\sigma I_i\} \quad (2.17)$$

Für den Fall der Hochtemperaturnäherung $E_m \ll k_B T$ kann die Exponentialfunktion in Gleichung 2.13 mit einer Taylorentwicklung erster Ordnung angenähert werden. Bei Raumtemperatur ist diese Bedingung erfüllt und der Erwartungswert der z-Komponente des Kernspins lässt

sich wie folgt ausdrücken:

$$\langle I_z \rangle = \frac{\hbar^2 \gamma I(I+1) B_0}{3k_B T} \quad (2.18)$$

Die Erwartungswerte für die x- und y-Komponente verschwinden und \mathbf{M} ist parallel zum äußeren Feld ausgerichtet. Der Betrag der makroskopischen Magnetisierung M_0 lässt sich mit folgender Formel beschreiben:

$$M_0 \approx \frac{N}{V} \frac{\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} B_0 \quad (2.19)$$

Man kann erkennen, dass M_0 direkt proportional zur lokalen Spindichte N/V , der äußeren Magnetfeldstärke B_0 und dem Quadrat des gyromagnetischen Verhältnisses γ ist. Vor allem die Proportionalität zur lokalen Spindichte und zu γ^2 hat bei der Untersuchung von biologischem Gewebe erheblichen Einfluss auf die Signalstärke von Kernen wie ^{23}Na , ^{35}Cl und ^{39}K .

2.1.4 Bewegungsgleichung der makroskopischen Magnetisierung

Quantenmechanisch lässt sich die zeitliche Entwicklung des magnetischen Moments durch die von-Neumann-Gleichung beschreiben:

$$\frac{d\langle \boldsymbol{\mu} \rangle}{dt} = \left\langle -\frac{i}{\hbar} [\boldsymbol{\mu}, H] \right\rangle \quad (2.20)$$

Unter Ausnutzung der Kommutatorrelationen für Drehimpulsoperatoren und Gleichung 2.16 ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} \quad (2.21)$$

Gleichung 2.21 ist das Analogon zur Gleichung der klassischen Kreisbewegung. Im Falle eines rein statischen Felds $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$ ergibt sich ein zeitlich konstanter Zustand mit $\mathbf{M} = (0, 0, M_0)$.

2.1.5 Anregung durch HF-Pulse

Eine Detektion der Magnetisierung ist nur möglich, wenn diese eine zum Hauptmagnetfeld senkrechte Komponente aufweist. Durch die Einstrahlung eines Hochfrequenzpulses (kurz: HF-Puls) kann die Magnetisierung aus dem thermischen Gleichgewicht ausgelenkt und detektiert werden. Dieser Abschnitt behandelt wieder den Fall der ^1H -Kernspinresonanz. Die Beschreibung für Spin-3/2-Kerne ist in Abschnitt 2.3 zu finden. Abschnitt 2.2.2 behandelt die physikalischen Grundlagen von HF-Spulen. Weiter werden in der folgenden Behandlung Relaxationsprozesse während der Einstrahlung eines HF-Pulses vernachlässigt. Für HF-Pulse mit kurzer Dauer τ gegenüber der transversalen Relaxationszeit ist dies eine gute Näherung. Eine sehr detaillierte Beschreibung des HF-Anregungsprozesses ist in [dG07] zu finden.

Das thermische Gleichgewicht kann nur durch HF-Pulse deren Frequenz der Resonanzfrequenz

entspricht gestört und somit Übergänge zwischen den einzelnen Energieniveaus induziert werden. Die Resonanzfrequenzen für ^1H und ^{23}Na bei 9,4 T sind in Abbildungen 2.1 eingetragen. Sie liegen jeweils im Radiofrequenzbereich weshalb in der Literatur öfters auch der Ausdruck RF- anstatt HF-Puls verwendet wird.

Wechselwirkungen der HF-Pulse mit der Magnetisierung können als Überlagerung des statischen \mathbf{B}_0 -Feldes mit einem zeitabhängigen HF-Feld \mathbf{B}_1 -Feld beschrieben werden. Das \mathbf{B}_1 -Feld weist nur Komponenten in x- und y-Richtung auf:

$$\mathbf{B}_1(t) = \begin{pmatrix} B_{1,x}(t) \\ B_{1,y}(t) \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_1 \cos(\omega_0 t) \\ B_1 \sin(\omega_0 t) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

Somit kann aus der Superposition von \mathbf{B}_0 - und \mathbf{B}_1 -Feld ein *effektives* Magnetfeld $\mathbf{B}_{eff} = \mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_0$ konstruiert werden. Anschließend lässt sich die Bewegungsgleichung 2.21 wie folgt darstellen:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \begin{pmatrix} B_1 \cos(\omega_0 t) \\ B_1 \sin(\omega_0 t) \\ B_0 \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

Aus der Bewegungsgleichung lässt sich die Präzessionsbewegung mit der Larmorfrequenz der transversalen Komponente um die z-Achse ablesen. Zur weiteren Betrachtung bietet sich eine Koordinatentransformation in ein mit ω_0 um die z-Achse rotierendes Koordinatensystem (x', y', z') an, durch die die Zeitabhängigkeit sowie die Präzessionsbewegung aus Gleichung 2.23 verschwinden. Wird nun ein HF-Puls in x' -Richtung angewandt so ergibt sich folgende Bewegungsgleichung:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ B_0 - \frac{\omega_0}{\gamma} \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

Wird die Resonanzbedingung $\omega_0 = \gamma B_0$ erfüllt, so wird die z-Komponente des effektiven Feldes gleich null und die Lösung der Differentialgleichung 2.24 lautet:

$$\mathbf{M}(t) = M_0 \begin{pmatrix} 0 \\ \sin\left(\frac{B_1}{\gamma} t\right) \\ \cos\left(\frac{B_1}{\gamma} t\right) \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

Abbildung 2.2 illustriert das Verhalten der makroskopischen Magnetisierung nach dem Anwenden eines HF-Pulses in x' -Richtung. Falls die Resonanzbedingung exakt erfüllt ist rotiert diese entlang der blauen Scheibe in Abb. 2.2 um die x' -Achse, an welcher auch das \mathbf{B}_1 -Feld ausgerichtet ist. Wird die Resonanzbedingung nicht exakt erfüllt, dann ergibt sich aus der Überlagerung von \mathbf{B}_0 - und \mathbf{B}_1 -Feld ein effektives Feld. \mathbf{M} rotiert dann auf einer Kugeloberfläche (in Abb. 2.2 gelb dargestellt) um das effektive Feld \mathbf{B}_{eff} .

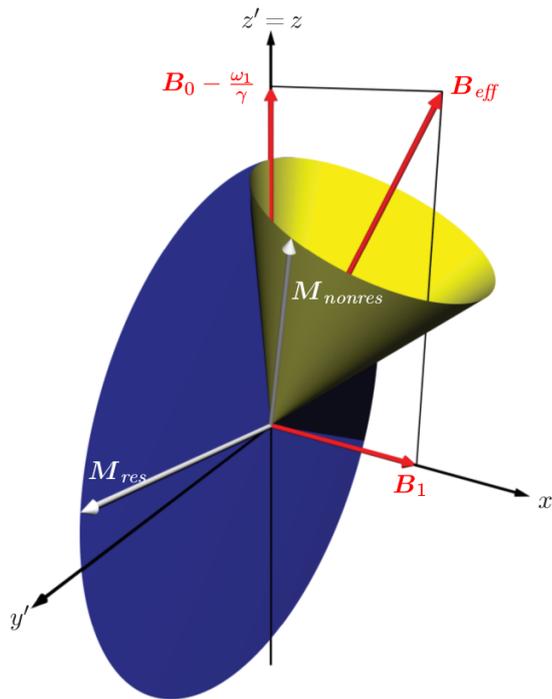


Abbildung 2.2: Veranschaulichung der zeitlichen Entwicklung der makroskopischen Magnetisierung nach dem Einstrahlen eines HF-Pulses. Abbildung nach [Sch08]

Der Flipwinkel α ist mit dem eingestrahlteten \mathbf{B}_1 -Feld und der Pulsdauer τ über folgende Beziehung verknüpft:

$$\alpha = \gamma \int_{t=0}^{\tau} B_1(t) dt \quad (2.26)$$

Im einfachsten Fall von Rechteck- oder Blockpulsen ist α direkt proportional zur \mathbf{B}_1 -Feldstärke und der Pulsdauer:

$$\alpha = \gamma \tau B_1 \quad (2.27)$$

2.1.6 Relaxation der makroskopischen Magnetisierung

Relaxationsprozesse können auf kleinen Zeitskalen, wie bei der Einstrahlung eines HF-Pulses (vgl. Abschnitt 2.1.5), vernachlässigt werden. Im Folgenden werden Relaxationsprozesse, die nach der Auslenkung der makroskopischen Magnetisierung aus der Gleichgewichtslage auftreten, behandelt. Eine Behandlung von Relaxationsprozessen für Kerne mit einem Spin $> 1/2$ ist in den Abschnitten 2.3.3 und 2.3.4 zu finden.

Ist die Magnetisierung erst einmal aus der Gleichgewichtslage ausgelenkt, so strebt sie auf einer Zeitskala im Millisekundenbereich wieder der Gleichgewichtslage entgegen. Dieser Vorgang wird im Allgemeinen als Relaxation bezeichnet und kann durch die Bloch-Gleichungen beschrieben

werden [Blo46]:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (2.28)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (2.29)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B})_z - \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.30)$$

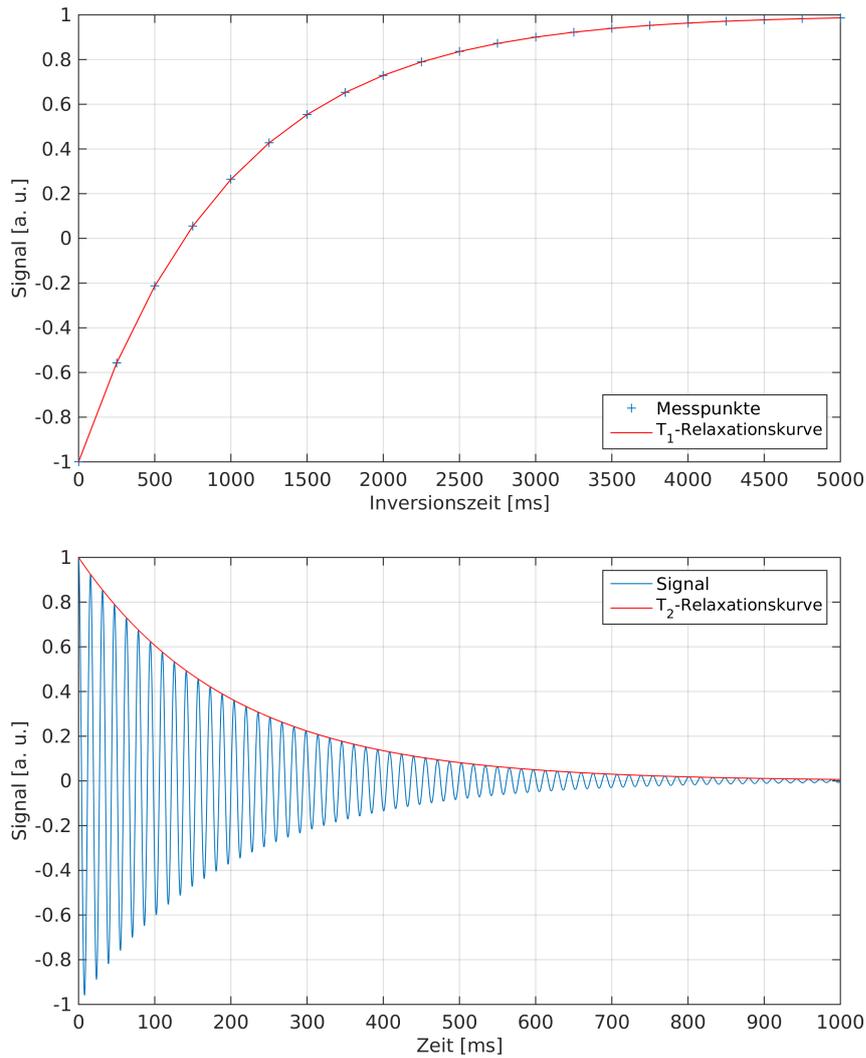


Abbildung 2.3: Oben: Schematische Darstellung des longitudinalen Relaxationsprozesses. Nach einer Invertierung der Magnetisierung erholt sich diese wieder und strebt dem Ausgangswert entgegen. Unten: Schematische Darstellung des transversalen Relaxationsprozesses. Nach einer 90°-Auslenkung tritt ein Kohärenzverlust auf und das Signal nimmt exponentiell ab.

Die Transversalmagnetisierung lässt sich durch den komplexen Ausdruck $M_{xy} = M_x + iM_y$ beschreiben. Liegt ein homogenes Feld in z-Richtung an, so lauten die Lösungen im Laborsystem:

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0) \exp(i\omega_0 t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (2.31)$$

$$M_z(t) = M_0 - (M_0 - M_z(0)) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (2.32)$$

Die longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit wird durch die Konstante T_1 in Gleichung 2.32 ausgedrückt. Bei diesem Relaxationsprozess richtet sich die z-Komponente der makroskopischen Magnetisierung nach einer Auslenkung wieder in Richtung des Hauptmagnetfelds \mathbf{B}_0 aus. Dieser thermodynamische Gleichgewichtszustand wird erreicht, indem die zuvor durch einen

HF-Puls zugeführte Energie wieder an die Umgebung (das Gitter) abgegeben wird. Eine direkte Detektion von M_z ist in der MRT nicht möglich.

Nach einem 90° -Anregungspuls rotiert die transversale Komponente der Magnetisierung mit der Larmorfrequenz um die Achse des externen Magnetfelds. Durch Wechselwirkungen mit anderen Kernen, was im Fall von ^1H -Kernen hauptsächlich Dipol-Dipol- und im Fall von Spin- $3/2$ -Kernen hauptsächlich Dipol- und Quadrupolwechselwirkungen sind, verlieren die Spins ihre Phasenkohärenz. Dieser Kohärenzverlust bei dem die Transversalmagnetisierung stetig durch einen reinen Entropieeffekt ohne Austausch von Energie verringert wird, wird durch die Konstante T_2 in Gleichung 2.31 beschrieben. Aus diesem Grund wird T_2 auch transversale oder Spin-Spin-Relaxationszeit genannt, wobei der Relaxationsprozess an sich als *freier Induktionszerfall* (engl. Free Induction Decay (FID)) bezeichnet wird. Im Gegensatz zu der longitudinalen Komponente M_z kann die transversale Komponente M_{xy} direkt mit einer geeigneten Empfangsspule gemessen werden. Die Anforderungen an Sende- und Empfangsspulen werden in Abschnitt 2.2.2 genauer erläutert. Longitudinale und transversale Relaxationsprozesse sind in Abbildungen 2.3 oben und 2.3 unten schematisch dargestellt.

Einfluss von Magnetfeldinhomogenitäten auf die Relaxation

Zusätzlich zu der Spin-Spin-Wechselwirkung wird die Relaxation durch Magnetfeldinhomogenitäten beeinflusst. Zwar kann das statische \mathbf{B}_0 -Feld durch den Einsatz von Shimspulen (vgl. Abschnitt 2.2.1) bis zu einem sehr hohen Grad homogenisiert werden, minimale Inhomogenitäten bleiben aber dennoch bestehen. Weitere Inhomogenitäten werden durch eine heterogene magnetische Suszeptibilität der Probe verursacht. Brown beschreibt dies in seinem Modell mit zufällig verteilten magnetischen Dipolen, die zu einer lokalen Änderung des magnetischen Felds und somit zu einer örtlich unterschiedlichen Larmorfrequenz einzelner Spinpakete führen [Bro61]. Die Larmorfrequenzen der Spinpakete sind lorentzverteilt:

$$P(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega}{\omega^2 + (\Delta\omega)^2} \quad (2.33)$$

Die Breite der Verteilung wird durch $\Delta\omega$ ausgedrückt. Je stärker die Inhomogenitäten ausgeprägt sind, desto breiter wird die Verteilung und desto schneller verlieren die einzelnen Spinpakete ihre Phasenkohärenz. Ein detektiertes Signal ist proportional zur Fouriertransformation von Gleichung 2.33:

$$\text{FT}(P(\omega)) = \frac{1}{2} \exp(-\Delta\omega|t|) \quad (2.34)$$

Dadurch lässt sich ein monoexponentieller Zerfall für das Signal ableiten:

$$S(t) = S_0 \exp(-\Delta\omega|t|) \quad (2.35)$$

Mit der Anfangsintensität S_0 und der Zerfallskonstanten:

$$\frac{1}{T_2'} = \Delta\omega \quad (2.36)$$

Insgesamt ergibt sich für die transversale Relaxation der makroskopischen Magnetisierung:

$$S(t) = S_0 \exp\left(-\frac{1}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{1}{T_2'}\right) \quad (2.37)$$

In der Literatur werden die Relaxationszeiten T_2 und T_2' meist zu der Relaxationszeit T_2^* zusammengefasst:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2'} = R_2 + R_2' \quad (2.38)$$

Ebenso ist es in der Literatur üblich die Relaxationszeiten als Relaxationsraten (in diesem Fall R_2 und R_2') auszudrücken.

Experimentell lässt sich mittels der Spin-Echo-Sequenz von Otto Hahn T_2 von T_2' entkoppeln [Hah50]. Hier werden die zeitlich konstanten Inhomogenitäten durch einen 180° -Puls wieder rephasiert und das Signal zerfällt nunmehr nur durch den Einfluss der Spin-Spin-Wechselwirkung.

2.1.7 NMR-Sensitivität

Neben der Konzentration der NMR aktiven Atomkerne ist das *Signal-zu-Rausch-Verhältnis* (engl. Signal to Noise Ration (SNR)) eine wichtige Kenngröße von MRT-Experimenten. Dabei spielt die Sensitivität der einzelnen Atomkerne, welche durch die Höhe der in der Empfangsspule induzierten Spannung bestimmt wird, eine zentrale Rolle [HR76]. Die Induktionsspannung ist durch das Faradaysche Induktionsgesetz gegeben.

$$U_{ind}(t) = -\frac{d\phi}{dt} \quad (2.39)$$

ϕ bezeichnet dabei den magnetischen Fluss, der durch das Oberflächenintegral über das Skalarprodukt aus magnetischem Feld \vec{B} und der Flächennormalen \vec{S} bestimmt wird:

$$\phi = \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} \quad (2.40)$$

Mit der Einführung des Vektorpotentials \mathbf{A} und der Anwendung des Stokeschen Satzes lässt sich das Oberflächenintegral in ein Linienintegral überführen:

$$\phi = \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \int (\nabla \times \mathbf{A}) \cdot d\mathbf{S} = \oint d\mathbf{l} \cdot \mathbf{A} \quad (2.41)$$

Durch einsetzen des Vektorpotentials \mathbf{A} und Gleichung 2.41 in Gleichung 2.39 folgt:

$$U_{ind}(t) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{d}{dt} \int d^3r' \mathbf{M}(r') \left[\nabla' \times \left(\oint \frac{d\mathbf{l}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \right] \quad (2.42)$$

Wegen der Reziprozität der Sende- und Empfangscharakteristik ist das Empfangsfeld $\mathbf{B}_{Empfang}$ gleich dem Sendefeld \mathbf{B}_1 :

$$\mathbf{B}_{Empfang} = \mathbf{B}_1 \quad (2.43)$$

Daraus folgt für die Induktionsspannung:

$$U_{ind}(t) = -\frac{d}{dt} \int d^3r \mathbf{B}_1 \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}, t) \quad (2.44)$$

Bei Auslenkung makroskopische Magnetisierung um den Winkel α durch Einstrahlung eines HF-Pulses entsteht eine transversale Komponente der Größe $M_0 \sin(\alpha)$. Somit ist das Skalarprodukt in Gleichung 2.44 ungleich null. Unter der Annahme eines homogenen \mathbf{B}_1 -Felds liefert Gleichung 2.44:

$$U_{ind} = \gamma B_0 B_{1,xy} M_0 \sin(\alpha) V \sin(\omega_0 t + \phi) = \omega_0 B_{1,xy} M_{1,xy} V \sin(\omega_0 t + \phi) \quad (2.45)$$

Hieraus lässt sich eine direkte Proportionalität der induzierten Spannung zu ω_0 und zu der Transversalkomponente der Magnetisierung ablesen. Die Sensitivität S eines Kerns ist direkt proportional zu der natürlichen Häufigkeit c eines Atomkerns. Mit Verwendung von Gleichung

2.19 für die makroskopische Magnetisierung folgt für die Sensitivität:

$$S \propto U_{ind} \propto c\gamma^3 I(I+1) \quad (2.46)$$

Insgesamt ergibt sich eine direkte Proportionalität der Sensitivität zum Quadrat der Stärke des angelegten Magnetfeldes:

$$S \propto B_0^2 \quad (2.47)$$

Diese Proportionalität zum Quadrat der Feldstärke wird bei höheren Feldstärken durch das linear mit dem Feld ansteigende Rauschen kompensiert, sodass eine direkte Proportionalität zur Magnetfeldstärke folgt [HBTV99].

2.2 Magnetresonanztomographie

Durch anlegen eines dreidimensionalen Gradientenfeldes können die generierten Signale ortskodiert werden. Paul Christian Lauterbur gelang es 1973 erstmals mit Hilfe dieser Technik einen Bilddatensatz aufzunehmen [Lau73]. Heute kennt man diese Methode unter dem Namen *Magnetresonanztomographie (MRT)* und sie ist fester Bestandteil in der Forschung sowie in der klinischen Routine. Der folgende Abschnitt behandelt die Grundlagen der Magnetresonanztomographie. Ausführlichere Beschreibungen sind in [BKZ04] und [HBTV99] zu finden.

2.2.1 Grundkomponenten eines Magnetresonanztomographen

Um die für die MRT nötigen hohen Feldstärken zu erzeugen, kommen in der Regel supraleitende Materialien bei der Konstruktion der Hauptmagnete zum Einsatz. Diese gehen aber erst in die supraleitende Phase über, wenn die Temperatur maximal 4,2 K beträgt. Eine Kühlung mit flüssigem Helium ist somit erforderlich. Bei andauernder Kühlung halten diese Magnete das Hauptmagnetfeld (\mathbf{B}_0 -Feld) permanent aufrecht. Um möglichst artefaktfreie Messungen durchzuführen muss die Homogenität des Hauptmagnetfelds noch verbessert werden, da ein "Rohmagnet" nur eine Homogenität aufweisen kann, die über 20 parts per million (ppm) liegt. Dies geschieht durch den Einsatz sogenannter Shimspulen. Mit den Shimspulen können dem \mathbf{B}_0 -Feld weitere Magnetfelder überlagert werden, so dass die Abweichung der Feldstärke innerhalb eines Kugelvolumens nur 1–2 ppm [dG07] beträgt. Die Ortsauflösung in x-, y- und z-Richtung wird mit den Gradientenspulen erreicht, die ihrerseits weitere zeitabhängige Magnetfelder dem \mathbf{B}_0 -Feld überlagern. Die maximale Auflösung des MRTs wird maßgeblich durch die maximale Stärke der Gradientenspulen (mT/m) sowie die minimale Zeit zum Erreichen dieser Feldstärke (Rampenzeit oder rise time) bestimmt. In Abbildung 2.4 ist der schematische Aufbau eines 9,4 T Tierscanners dargestellt. Verfolgt man den Aufbau von außen nach innen findet man zuerst eine Schicht zur thermischen Isolierung, die das Heliumbad gegenüber der Umgebung abschirmt. Hier handelt es sich um einen aktiv abgeschirmten Magneten, der mit zusätzlichen, ebenfalls supraleitenden, Abschirmspulen (shield coils) ausgestattet ist um das Streufeld gering zu halten. Weiter innen

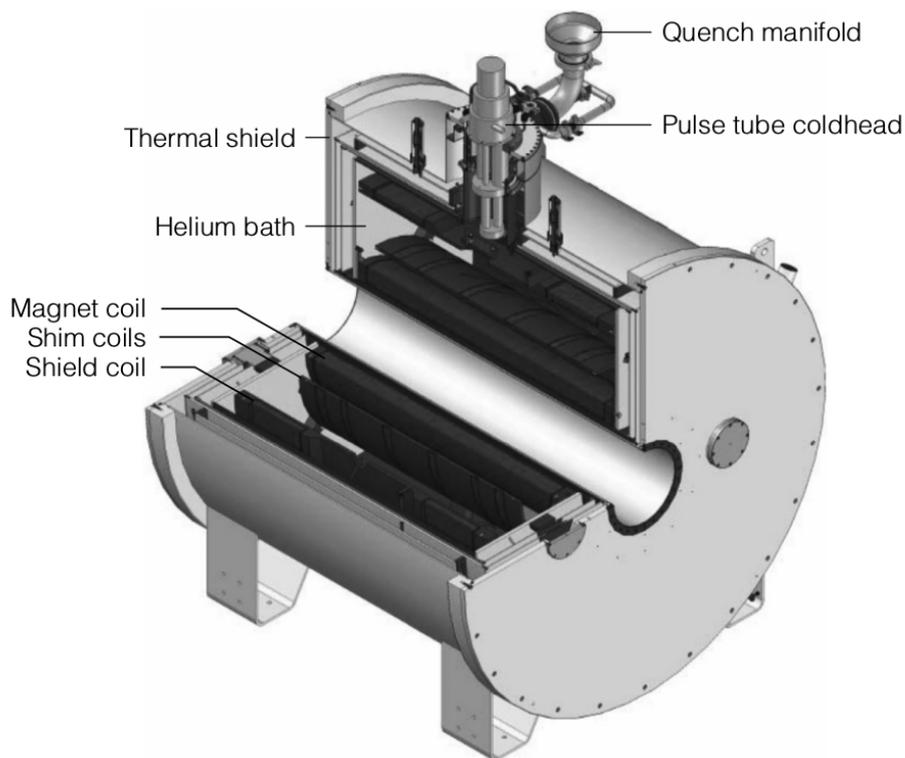


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau eines MRTs. Bild aus [dG07]

findet man die Shimspulen und den Hauptmagneten. Die Verwendung supraleitender Shimspulen hat den Vorteil, dass der Shim nur einmal eingestellt werden muss und dann unverändert aufrecht erhalten werden kann. Oben am Scanner befindet sich noch einen Kältekopf (pulse tube coldhead) der die überschüssige Wärme aus dem Helium durch Ausnutzung des Joule-Thomson-Effekts abführt sowie den Hauptauslass (quench manifold), durch den das Helium im Falle eines plötzlichen Zusammenbruchs der Supraleitung, einem Quench, entweichen kann.

2.2.2 Sende- und Empfangsspulen

Neben dem Hauptmagnetfeld stellen die Sende- und Empfangsspulen die zweitwichtigste Komponente dar um das Signal einer Kernspinresonanz anzuregen und zu detektieren. Die Sendespulen haben die Aufgabe ein möglichst homogenes Magnetfeld (\mathbf{B}_1 -Feld) zu generieren um die Spins in der Probe anzuregen. Aufgabe der Empfangsspulen ist es, das vergleichsweise schwache, emittierte Signal möglichst verlustfrei zu detektieren. Grundsätzlich kann man zwischen Volumen- und Oberflächenspulen unterscheiden. Volumenspulen zeichnen sich durch ein sehr homogenes \mathbf{B}_1 -Feld aus mit dem die Spins in einer Probe gleichmäßig angeregt werden können, weisen aber einen schlechten Füllfaktor ($V_{\text{Spule}}/V_{\text{Probe}}$) auf, was die Sensitivität nachteilig beeinflusst. Oberflächenspulen hingegen liegen direkt auf der Probe auf und besitzen deswegen einen sehr hohen Füllfaktor, sowie eine sehr hohe Empfangssensitivität. Letztere erzeugen aber ein sehr inhomogenes \mathbf{B}_1 -Feld und sind deswegen nicht in der Lage alle Spins in der Probe gleichmäßig anzuregen [dG07]. Im Folgenden wird die Funktionsweise von Sende- und Empfangsspulen genauer erläutert. Der Einfachheit halber wird auf die Unterscheidung zwischen Sende- und Empfangsspule verzichtet und nur noch der Begriff „Spule“ für beide verwendet.

2.2.2.1 Schwingkreis

Eine Spule kann im Wesentlichen als einfacher Schwingkreis bestehend aus einer Induktivität L , einem Widerstand R und einem Kondensator C betrachtet werden. Dieser Schwingkreis wird durch eine Wechselspannung V von einem Generator angetrieben. Mit der Kreisfrequenz ω folgt für den zeitlichen Verlauf der Spannung:

$$V(t) = V_{max} \sin(\omega t) \quad (2.48)$$

Für den zeitlichen Verlauf des Stromes folgt hieraus:

$$I(t) = I_{max} \sin(\omega t + \Phi) \quad (2.49)$$

Laut den Kirchhoffschen Regeln kann die Gesamtspannung als die Superposition der Spannungen über den Kondensator V_C , über die Induktivität V_L und über den Widerstand V_R beschrieben werden.

$$V(t) = V_C(t) + V_L(t) + V_R(t) \quad (2.50)$$

Die Einzelanteile der Spannung, Phasenverschiebung des Stroms sowie der maximale Stromfluss können mit Hilfe elementarer Grundlagenphysik berechnet werden (vgl. [TM08]). Es ergibt sich:

$$\tan(\Phi) = \frac{\omega L - \frac{1}{\omega C}}{R} = \frac{X_L - X_C}{R} \quad (2.51)$$

$$I_{max} = \frac{V_{max}}{\sqrt{R^2 + (\omega L - \frac{1}{\omega C})^2}} \quad (2.52)$$

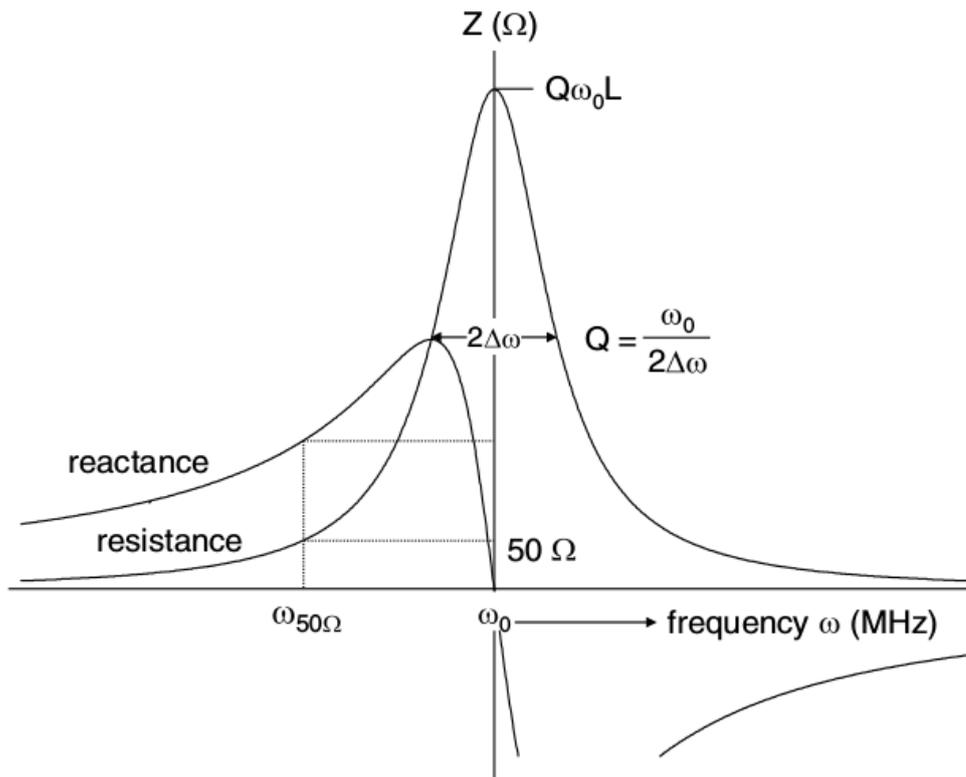


Abbildung 2.5: Impedanz als Funktion der Frequenz. Der Punkt $\omega_{50\Omega}$ gibt den Resonanzoffset bei einem Widerstand von 50Ω an, wie er durch die Verwendung von Koaxialkabeln gegeben ist. Die Abbildung stammt aus [dG07]

Mit dem induktiven und kapazitiven Widerständen X_L bzw. X_C lässt sich nun die Gesamtimpedanz Z des Schwingkreises ausdrücken:

$$Z = \sqrt{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2} = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (2.53)$$

Man kann sofort erkennen, dass für den Fall $X_L = X_C$ die Gesamtimpedanz minimal wird und somit die Resonanzbedingung erfüllt ist. Für die Resonanzfrequenz des Schwingkreises ω_0 lässt sich folgender Ausdruck herleiten:

$$\omega L - \frac{1}{\omega C} \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.54)$$

$$\Rightarrow \omega = \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (2.55)$$

Um in der Praxis die Resonanzbedingung zu erfüllen werden variable Kondensatoren verwendet, mit denen man den Schwingkreis auf ω_0 abstimmen, was als *tuning* bezeichnet wird, kann. Das alleinige Einstellen des Schwingkreises auf die Resonanzfrequenz ist aber in der Praxis oft nicht ausreichend, da die Spule noch mit einem Vorverstärker und dem restlichen Empfangssystem verbunden werden muss. Hierzu werden in der Regel Koaxialkabel mit einem Widerstand von 50Ω verwendet. Um Signale optimal senden und empfangen zu können muss der Schwingkreis

noch auf den Widerstand von 50Ω eingestellt werden. In der Fachliteratur wird dieser Vorgang als *matching* bezeichnet.

Ein weiteres Maß zur Beschreibung eines Schwingkreises ist der Gütefaktor Q . Dieser gibt an, wie schnell die elektrische bzw. magnetische Energie eines Schwingkreises in thermische Energie übergeht. Je weniger elektrische/magnetische Energie in einem Schwingkreis in thermische Energie übergeht desto höher fällt der Q -Faktor aus. Für rein induktive Widerstände ist Q durch $\omega L/R$ und für rein kapazitive Widerstände durch $1/\omega CR$ definiert. Löst man die Differentialgleichung die sich aus der Energieerhaltung innerhalb des Schwingkreises ergibt, so stellt man fest, dass Q nichts anderes ist als die Zeitkonstante welche die exponentielle Abnahme der elektrischen Energie im Schwingkreis beschreibt [TM08]. Eine Fouriertransformation in der Zeitdomäne liefert die Impedanz als Funktion der Frequenz. In Abbildung 2.5 sind Real- und Imaginärteil der Impedanz als frequenzabhängige Funktion aufgetragen, wobei der Imaginärteil (im Bild *reactance*) im deutschsprachigen Raum als *Blindwiderstand* bezeichnet wird. Im Resonanzfall verschwindet der Blindwiderstand und die Impedanz wird zu einem rein reellen Widerstand (Lorentzkurve in Abbildung 2.5). Die Halbwertsbreite von $2\Delta\omega$ der Lorentzkurve ist durch den Ausdruck $Q = \omega_0/2\Delta\omega$ direkt mit dem Gütefaktor verknüpft. Bezieht man die vorher genannten 50Ω Widerstand mit in die Betrachtung ein (Punkt $\omega_{50\Omega}$ in Abb. 2.5) so ist der Schwingkreis nicht mehr auf der eigentlichen Resonanzfrequenz (*off-resonant*) und der Blindwiderstand ungleich null. Diesen Resonanzoffset gilt es im Zuge des matchings durch einen weiteren parallel geschalteten Kondensator zu beseitigen. Eine detailliertere Beschreibung findet man in [dG07].

Spulengüte

In Abschnitt 2.2.2 wurde bereits der Gütefaktor Q zur Beschreibung der Güte eines Schwingkreises eingeführt. Um die Qualität einer MRT-Spule zu beschreiben führt man ebenfalls einen Gütefaktor Q ein. Dieser ist für eine Spule ohne und mit Beladung folgendermaßen definiert [dG07]:

$$Q_{unbeladen} = \frac{\omega L}{R_c} \quad (2.56)$$

$$Q_{beladen} = \frac{\omega L}{R_c + R_m} \quad (2.57)$$

Wobei R_c für den Widerstand der Spule und R_m für den Widerstand gegenüber magnetisch induzierten Strömen im Medium steht. Weiter können $Q_{unbeladen}$ und $Q_{beladen}$ in folgendes Verhältnis gebracht werden (vgl. dazu [dG07]):

$$\frac{S}{S_0} = \sqrt{1 - \frac{Q_{beladen}}{Q_{unbeladen}}} \quad (2.58)$$

In der Gleichung stehen S für die Sensitivität der Spule mit und S_0 für die Sensitivität der Spule ohne Beladung. Eine gute Spule zeichnet sich bei Beladung mit einem Medium mit hoher magnetischer Suszeptibilität durch eine große Abnahme von $Q_{beladen}$ aus, wobei sich bei einer Beladung mit einem Medium mit hoher elektrischer Suszeptibilität $Q_{beladen}$ möglichst nicht ändern sollte. Bei der Beladung der Spule lässt sich eine Änderung der Resonanzfrequenz der Spule nicht ausschließen. Aus diesem Grund muss die Spule nach Beladung neu getuned und gematched werden. Abbildung 2.6 zeigt den Gütefaktor Q aufgetragen über der Frequenz ω . Kurve A in Abb. 2.6 ergibt sich für eine ungeladene, korrekt getuned und gematchte Spule. Bringt man eine Probe mit hoher magnetischer Suszeptibilität (eine biologische Probe) ein so verschiebt sich die Resonanzfrequenz in Richtung kleinerer Frequenzen und der Q -Faktor verringert sich (Kurve B in Abb. 2.6). Nach erfolgreichem Tunen und Matchen ist die Spule wieder bei ω_0 und im Vergleich zur ungeladenen Spule ist sie aufgrund des geringeren Q -Faktors verbreitert (Kurve C in Abb. 2.6). Das Einbringen eines metallischen Objekts ist in Kurve D in 2.6 dargestellt. Auch hier verringert sich der Q -Faktor aufgrund von Wirbelströmen verschiebt sich die Frequenz jedoch in Richtung höherer Frequenzen.

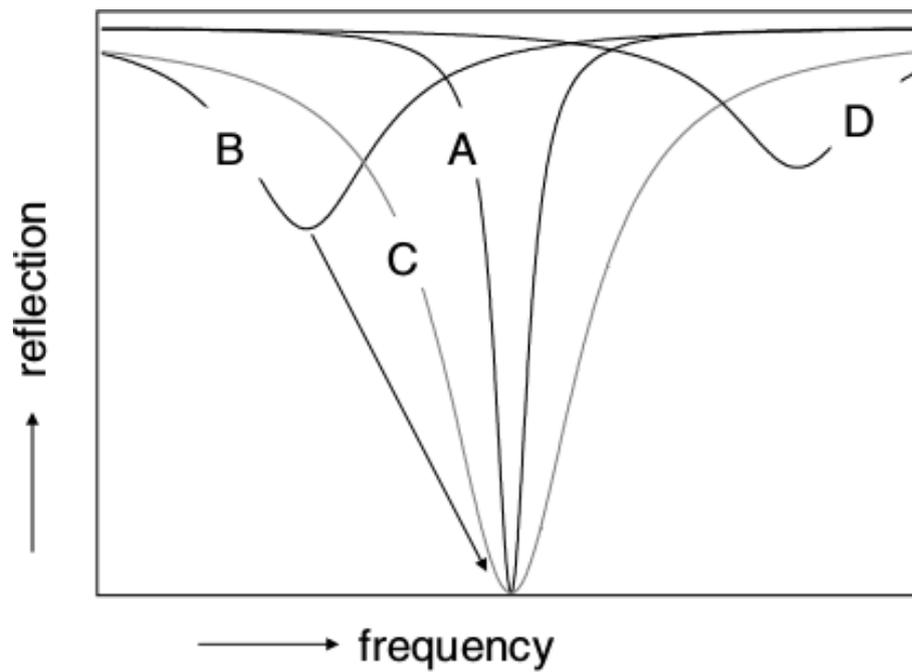


Abbildung 2.6: Gütefaktor Q über der Frequenz ω . A ohne Beladung, B mit biologischer Probe, C mit biologischer Probe nach Tuning und Matching, D mit metallischer Probe. Die Abbildung wurde [dG07] entnommen

2.2.3 Ortskodierung und k -Raum

Die Ortskodierung des Messsignals geschieht über das Anlegen eines zusätzlichen orts- und zeitabhängigen Gradientenfeldes $\mathbf{r} \cdot \mathbf{G}(t)$. Dadurch lassen sich den Spinpaketen spezifische Frequenz- und Phaseninformationen aufprägen. Ein Paar aus Frequenz- und Phaseninformation entspricht einem Punkt im sogenannten Frequenz- bzw. k -Raum. Durch punktweises Abtasten des k -Raums und einer anschließenden zweidimensionalen Fouriertransformation ergibt sich eine orts aufgelöste Signalverteilung:

$$\mathbf{G}(t) = \frac{\partial B_z(t)}{\partial x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial B_z(t)}{\partial y} \mathbf{e}_y + \frac{\partial B_z(t)}{\partial z} \mathbf{e}_z = (G_x(t), G_y(t), G_z(t)) \quad (2.59)$$

Daraus folgt auch die Ortsabhängigkeit der Larmorfrequenz:

$$\omega(\mathbf{r}, t) = \gamma B_z(\mathbf{r}, t) = \gamma(B_0 + \mathbf{r} \cdot \mathbf{G}(t)) \quad (2.60)$$

Mit dem Gradientenfeld lauten die Bloch-Gleichungen 2.28 - 2.30 im rotierenden Bezugssystem wie folgt:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma \mathbf{r} \cdot \mathbf{G}(t) M_y - \frac{M_x}{T_2} \quad (2.61)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma \mathbf{r} \cdot \mathbf{G}(t) M_x - \frac{M_y}{T_2} \quad (2.62)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.63)$$

Die Gleichungen 2.61 - 2.63 lassen sich durch Integration lösen, was die Ausdrücke für die transversale und longitudinale Komponente der Magnetisierung ergibt:

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(t_0) \exp(-i\phi(\mathbf{r}, t)) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (2.64)$$

$$M_z(t) = M_z(t_0) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) + M_z(t_0) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right) \quad (2.65)$$

Die Phase Φ akkumuliert sich am Punkt \mathbf{r} über die Zeit t wie folgt:

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \gamma \int_0^t \mathbf{G}(t') dt' \cdot \mathbf{r} + \phi(0) = 2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \phi(0) \quad (2.66)$$

Mit dem Wellenvektor \mathbf{k} :

$$\mathbf{k} = \frac{\gamma}{2\pi} \int_0^t \mathbf{G}(t') dt' \quad (2.67)$$

Durch Integration von Gleichung 2.64 über das gesamte Volumen der Probe ergibt sich folgender Ausdruck für das Messsignal:

$$S(\mathbf{k}(t), t) \propto \int_V M_{xy}(\mathbf{r}, t_0) \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.68)$$

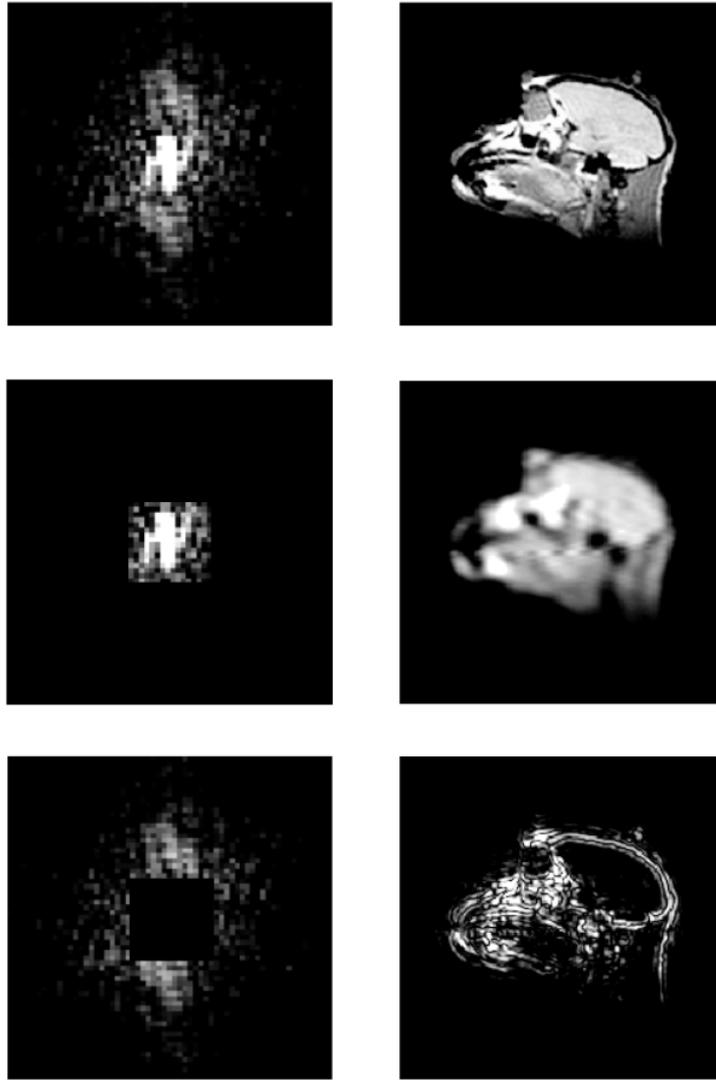


Abbildung 2.7: Aufgenommenes Rohdatensignal (linke Spalte) und mit der Fouriertransformation gewonnenes Bild (rechte Spalte). Die obere Zeile zeigt die Fouriertransformation des gesamten Datensatzes. Bei Verwendung der niedrigen Frequenzen im k -Raum-Zentrum wird nur die grobe Struktur, sowie der Kontrast des Bildes wiedergegeben (mittlere Zeile). Die ausschließliche Verwendung der hohen k -Raum-Frequenzen im Randbereich der Rohdatenmatrix liefert nur die Kanteninformation (untere Zeile). Die Abbildung stammt aus [dG07].

Das Resultat von Gleichung 2.68 zeigt die Proportionalität des akquirierten Signals zur Fouriertransformation der räumlichen Verteilung der transversalen Komponente der Magnetisierung. Durch eine inverse Fouriertransformation lässt sich diese folgendermaßen darstellen:

$$M(\mathbf{r}) \propto \int S(\mathbf{k}(t), t) \exp(2\pi i \mathbf{k}(t) \cdot \mathbf{r}) \quad (2.69)$$

Durch die Gradientenspulen kann das äußere Magnetfeld in allen drei Raumrichtungen variiert werden und es ist somit möglich, den k -Raum in jedem beliebigen Punkt abzutasten. Eine anschließende Anwendung der Fouriertransformation auf das Messsignal liefert dann aus den

aufgenommenen Rohdaten einen Bilddatensatz. Rohdaten und Bilddatensatz sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Die Abbildung zeigt ebenfalls den Zusammenhang zwischen den im k -Raum enthaltenen Frequenzen und der Information im Bild. So ist in den niedrigen Frequenzen, die im mittleren Bereich des k -Raums zu finden sind, die grobe Struktur- und Kontrastinformation enthalten. Die Randbereiche des k -Raums enthalten die Kanteninformation des Bildes.

Die Abtastung des k -Raums ist einerseits durch die Hardware des Scanners, wie die maximale Gradientenstärke sowie die Zeit die zum Hochfahren der Gradienten gebraucht wird (auch *slew rate* genannt), und andererseits durch die Reihenfolge (Trajektorie), in der die einzelnen Punkte abgetastet werden bestimmt. Häufig wird dazu ein kartesisches Muster verwendet, da hier die Rekonstruktion mittels einer schnellen Fouriertransformation (engl. *Fast Fourier Transformation (FFT)*) durchgeführt werden kann. Um das SNR zu verbessern können aber auch radiale Trajektorien benutzt werden. Diese tasten den k -Raum, beginnend bei der höchsten Signalintensität im Zentrum, speichenförmig nach außen ab. Um die Daten anschließend mittels einer FFT zu rekonstruieren, müssen diese erst auf ein kartesisches Gitter zurückgerechnet werden. Dieser Prozess wird als *Gridding* bezeichnet.

2.2.4 Gesichtsfeld

In Gleichung 2.68 ist das Messsignal als kontinuierliche Funktion beschrieben. Im Folgenden wird auf die Zeitabhängigkeit des Signals verzichtet und die Schreibweise $S_{kon}(k_x, k_y, k_z)$ für das kontinuierliche Signal verwendet. Das kontinuierliche Messsignal kann in der Praxis nur diskret aufgezeichnet werden, was sich mathematisch mit der Multiplikation von $S_{kon}(k_x, k_y, k_z)$ mit einer dreidimensionalen Shah-Funktion beschreiben lässt und zum diskreten Signal $S_{dis}(k_x, k_y, k_z)$ führt [Bra99]. Die eindimensionale Shah-Funktion ist wie folgt definiert:

$$\text{III} \left(\frac{k_i}{\Delta k_i} \right) = \Delta k_i \sum_{-\infty}^{\infty} \delta(k_i - n\Delta k_i) \quad (2.70)$$

Daraus folgt für die dreidimensionale Shah-Funktion:

$$\text{III}^3 \left(\frac{k_x}{\Delta k_x}, \frac{k_y}{\Delta k_y}, \frac{k_z}{\Delta k_z} \right) = \text{III} \left(\frac{k_x}{\Delta k_x} \right) \text{III} \left(\frac{k_y}{\Delta k_y} \right) \text{III} \left(\frac{k_z}{\Delta k_z} \right) \quad (2.71)$$

Somit lässt sich das diskrete Signal folgendermaßen ausdrücken:

$$S_{dis}(k_x, k_y, k_z) = S_{kont}(k_x, k_y, k_z) \cdot \text{III}^3 \left(\frac{k_x}{\Delta k_x}, \frac{k_y}{\Delta k_y}, \frac{k_z}{\Delta k_z} \right) \frac{1}{\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z} \quad (2.72)$$

Die Anwendung einer dreidimensionalen Fouriertransformation und des Faltungstheorems liefert:

$$\text{FT}^3 [S_{dis}(k_x, k_y, k_z)] = \text{FT}^3 [S_{kont}(k_x, k_y, k_z)] \otimes \text{FT}^3 \left[\text{III}^3 \left(\frac{k_x}{\Delta k_x}, \frac{k_y}{\Delta k_y}, \frac{k_z}{\Delta k_z} \right) \right] \frac{1}{\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z} \quad (2.73)$$

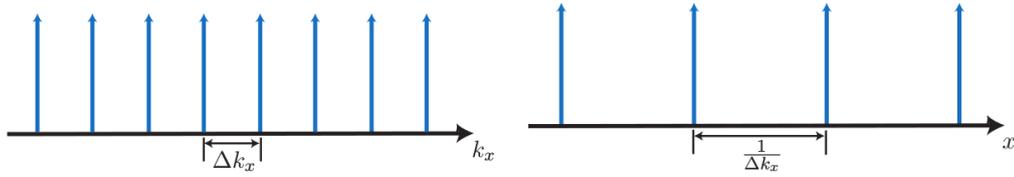


Abbildung 2.8: Eindimensionale Shah-Funktion im k -Raum (links) und im Ortstraum (rechts).
Abbildung gem. [Nag09]

Schließlich ergibt sich für das diskrete Signal im Ortsraum:

$$\tilde{S}_{dis}(x, y, z) \propto S_{kont}(k_x, k_y, k_z) \otimes \text{III}^3(\Delta k_x x, \Delta k_y y, \Delta k_z z) \quad (2.74)$$

Durch Anwendung der Fouriertransformation auf die Shah-Funktion entsteht erneut eine Shah-Funktion, wobei sich die Abstände der Deltafunktion bei einer Fouriertransformation reziprok zueinander verhalten (vgl. Abbildung 2.8). Somit besteht das Signal im Ortsraum aus einer Faltung der Fouriertransformation der Abtastfunktion mit der Fouriertransformation des kontinuierlichen Messsignals. Aufgrund der Faltung der Fouriertransformierten mit der dreidimensionalen Shah-Funktion mit dem kontinuierlichen Signal, wird das Bild in allen drei Raumrichtungen mit einer Periodizität von $1/\Delta k_x$, $1/\Delta k_y$ und $1/\Delta k_z$ periodisch abgebildet. Diese Periodizität beschränkt auch die maximale Ausdehnung, bzw. das Gesichtsfeld oder *Field of View (FoV)*, der zu untersuchenden Probe auf die Werte:

$$FoV_x = \frac{1}{\Delta k_x} \quad (2.75)$$

$$FoV_y = \frac{1}{\Delta k_y} \quad (2.76)$$

$$FoV_z = \frac{1}{\Delta k_z} \quad (2.77)$$

Ist die Größe des FoV kleiner als die Abmessungen der Probe gewählt, so kommt es aufgrund der Periodizität der Shah-Funktion zu sogenannten Einfaltungs- oder *aliasing*-Artefakten. Dies hat damit zu tun, dass der reziproke Abstand zwischen zwei benachbarten Abtastpunkten kleiner ist als das FoV. Folglich erscheint der Teil der Probe, der über den Rand des FoVs hinausragt auf der gegenüberliegenden Seite im Bild. Um dies zu vermeiden muss das FoV mindestens so groß wie die zu untersuchende Probe sein, bzw. muss die Abtastrate im k -Raum mindestens dem FoV entsprechen. Allgemein wird diese Voraussetzung als *Nyquist-Kriterium* bezeichnet [Nyq28]. Sind die Punkte im k -Raum nicht auf einem kartesischen Gitter angeordnet, so sind die Einfaltungsartefakte von wesentlich komplexerer Natur und auch schwieriger zu erkennen.

2.2.5 Auflösung

Der Summationsindex von Gleichung 2.70 läuft von $-\infty$ bis ∞ , was gleichbedeutend mit einer unendlich ausgedehnten Abtastfunktion ist. Die Situation in der Praxis ist aber, dass nur ein endliches k -Raumvolumen abgetastet werden kann. Wird ein quaderförmiges Volumen auf einem kartesischen Gitter abgetastet, kann dies durch eine Multiplikation des diskreten k -Raumsignals mit einer Rechteckfunktion beschrieben werden. Dabei wird das Koordinatensystem so gewählt, dass im Ursprung genau ein k -Raumpunkt liegt. Somit ist die Rechteckfunktion in jeder Dimension um den Wert $\Delta k_i/2$ verschoben.

$$S_{dis,endl}(k_x, k_y, k_z) = S_{dis}(k_x, k_y, k_z) \text{III}^3 \left(\frac{k_x}{\Delta k_x}, \frac{k_y}{\Delta k_y}, \frac{k_z}{\Delta k_z} \right) \frac{1}{\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z} \quad (2.78)$$

$$\cdot \Pi \left(\frac{k_x + \frac{\Delta k_x}{2}}{2k_x^{max}} \right) \Pi \left(\frac{k_y + \frac{\Delta k_y}{2}}{2k_y^{max}} \right) \Pi \left(\frac{k_z + \frac{\Delta k_z}{2}}{2k_z^{max}} \right)$$

Das eingeschränkte k -Raumsignal wird in Gleichung 2.78 durch $S_{dis,endl}$ beschrieben. Auch in diesem Fall führt die Anwendung einer Faltung zum aufgenommenen Bild. Im Unterschied zu Gleichung 2.73 wird das periodisch fortgesetzte Signal $S'_{dis,endl}(k_x, k_y, k_z)$ bei endlicher Abtastung mit der Punktantwortfunktion (engl. *Point Spread Function (PSF)*) gefaltet. Im Fall eines quaderförmigen k -Raumvolumens ist die PSF durch eine dreidimensionale sinc-Funktion gegeben:

$$\text{FT}^3 [S'_{dis,endl}(k_x, k_y, k_z)] \propto k_x^{max} k_y^{max} k_z^{max} [S_{kont}(x, y, z) \otimes \text{III}^3(\Delta k_x x, \Delta k_y y, \Delta k_z z,)] \quad (2.79)$$

$$\otimes \text{sinc}(k_x^{max} x) \text{sinc}(k_y^{max} y) \text{sinc}(k_z^{max} z)$$

Abbildung 2.9 zeigt die PSF eines quaderförmigen und eines, bei Radialtechniken aufgenommenen, kugelförmigen k -Raumvolumens. Die Wirkung der PSF liegt in der Verbreiterung des abgebildeten Punktes, was die Halbwertsbreite (engl. *Full Width at Half Maximum (FWHM)*) zu einem adäquaten Maß für das Auflösungsverhalten einer Messsequenz macht. Im Allgemeinen ist das Auflösungsvermögen einer Sequenz als der minimale Abstand zwischen zwei Objekten definiert, mit dem sie gerade noch als zwei getrennte Objekte erkennbar sind. Im Fall eines Rechteckvolumens ist das Auflösungsvermögen mit ca. 1.21 Pixel besser als das einer Sequenz mit kugelförmigem Volumen (ca. 1.59 Pixel).

In der Literatur gibt es verschiedene Ansätze das Auflösungsvermögen unabhängig von der Wahl der Objekte und den Einschätzungen des Experimentators zu definieren (siehe dazu auch [HBT99]). Eine weitere Definition ist durch die Berechnung der Fläche der PSF und deren Höhe am Ursprung gegeben.

Durch die Faltung von $S'_{dis,endl}(k_x, k_y, k_z)$ mit der sinc-Funktion entstehen bei den Kanten im Bild zu sogenannten *Gibbs*-Artefakte (auch *Gibbs Ringing* genannt). Dabei handelt es sich um Streifen bzw. ringförmige Artefakte im Bild. Dies kann durch die Unterdrückung hoher Frequenzen mittels der Anwendung von Filtern (z.B. Hanning-Filter) im k -Raum verhindert werden. Andererseits ergibt sich daraus eine Verbreiterung der PSF und somit eine Verschlechterung

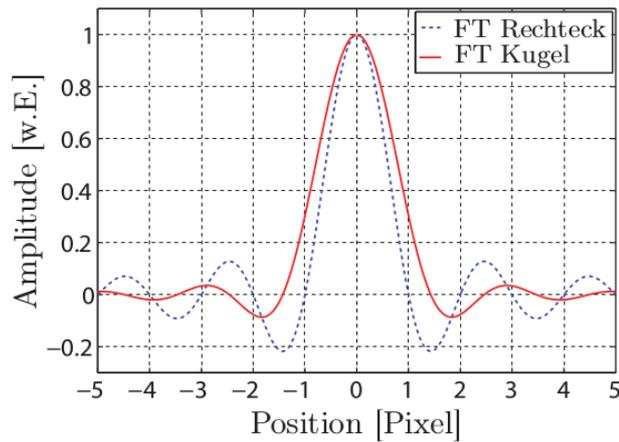


Abbildung 2.9: PSF eines quaderförmigen (blau) und eines kugelförmigen (rot) k -Raumvolumens. Abbildung nach [Nag09]

der Auflösung. Auch der T_2^* -Zerfall trägt zur Verbreiterung der PSF bei und verschlechtert somit die Auflösung. Dieser Effekt wird durch die Faltung des Signals mit einer abnehmenden Exponentialfunktion beschrieben.

2.2.6 Bildgebungstechniken

Prinzipiell gibt es in der MRT zwei Gruppen von Aufnahmetechniken. Diese unterscheiden sich in der Art der Anregung der Probe. So wird bei 2D-Techniken eine beliebige Schicht in der Probe angeregt und das Messsignal wird ausschließlich von den Spins in dieser Schicht generiert. Bei 3D-Techniken hingegen wird das ganze, sich in der Sendespule befindende, Volumen angeregt.

2D-Techniken

Um eine Schicht in der Probe selektiv anzuregen ist die Präsenz eines Gradienten während der HF-Anregung nötig. Befindet sich die ausgewählte Schicht in der xy -Ebene so wird der zusätzliche Gradient in z -Richtung geschaltet. Dadurch ergibt sich ein Gesamtmagnetfeld von

$$B_z(z) = B_0 + G_z z \quad (2.80)$$

und dadurch eine ortsabhängige Larmorfrequenz der Spins $\omega_S(z)$:

$$\omega_S(z) = \gamma B_z(z) = \gamma(B_0 + G_z z) = \omega_0 + \gamma G_z z \quad (2.81)$$

In Abbildung 2.10 ist die angeregte Schicht der Dicke Δz in Abhängigkeit des Gradienten aufgezeichnet. Der verwendete Puls darf nur Frequenzen im Bereich von $\Delta\omega$ enthalten um genau diese Schicht anzuregen. Aus diesem Grund wird $\Delta\omega$ als Bandbreite des Pulses bezeichnet. Die Schichtdicke lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$\Delta z = \frac{\Delta\omega}{\gamma G_z} \quad (2.82)$$

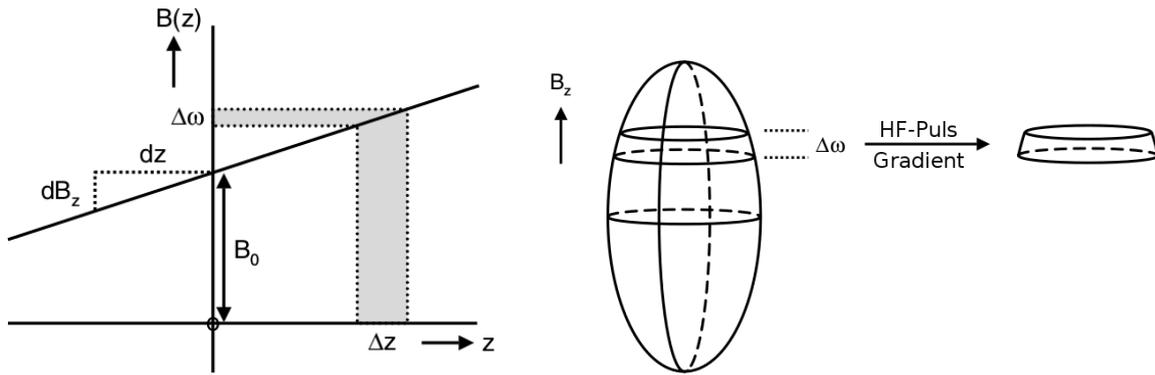


Abbildung 2.10: Links: Anregung einer einzelnen Schicht der Dicke Δz durch das Anlegen eines Gradienten in z -Richtung. Nur Spins im Bereich $\Delta\omega$ tragen zum Signal bei. Rechts: Schematische Darstellung einer angeregten Schicht eines Volumens. Abbildung nach [dG07]

Für kleine Flipwinkel ($M_z(t) \approx M_0$) und einen HF-Puls der Länge T zum Zeitpunkt $T/2$ lässt sich die transversale Komponente der makroskopischen Magnetisierung wie folgt berechnen [BKZ04]:

$$M_{xy}\left(\frac{T}{2}, z\right) = i\gamma M_0 \exp\left(-i\gamma z G_z \frac{T}{2}\right) \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} B_1(t) \exp(i\gamma z G_z t) dt \quad (2.83)$$

Aus Gleichung 2.83 lässt sich durch den Term außerhalb des Integrals eine Dephasierung der Transversalmagnetisierung während des HF-Pulses ablesen. Diese kann durch einen Gradienten mit entgegengesetztem Vorzeichen und der Dauer $T/2$ nach dem Schichtselektionsgradienten wieder rephasiert werden. Ein absolut rechteckiges Schichtprofil ist nur durch einen unendlich langen sinc-Puls zu erreichen:

$$B_1(t) = B_1 \operatorname{sinc}\left(\frac{\pi t}{\tau_S}\right) \quad (2.84)$$

Mit der Bandbreite:

$$\Delta\omega = \frac{1}{\tau_S} \quad (2.85)$$

τ_S gibt hierbei den Punkt des ersten Nulldurchgangs des sinc-Pulses an. In der Praxis muss der sinc-Puls immer zeitlich begrenzt werden. Eine perfekte rechteckige Schichtselektion ist somit nicht möglich. Die k -Raum-Auslese erfolgt anschließend in den zwei übrigen Dimensionen. In diesem Beispiel sind das die x - und y -Richtung.

3D-Techniken

Der wesentliche Unterschied zwischen 2D- und 3D-Techniken ist die Abwesenheit eines Schichtselektionsgradienten bei 3D-Techniken. Dadurch wird die Magnetisierung während des Pulses nicht dephasiert und der Rephasierungsgradient ist ebenfalls obsolet. Vielmehr wird bei 3D-Techniken das ganze, sich in der Sendespule befindende Volumen, mit einem nicht selektiven Rechteckpuls angeregt. Anschließend wird der k -Raum dreidimensional ausgelesen. Rechteck- oder Blockpulse haben gegenüber schichtselektiven Pulsen (wie z.B. sinc-Pulse) den Vorteil, dass sie, um den gleichen Flipwinkel wie schichtselektive Pulse zu erreichen, von viel kürzerer Dauer sind. Die Abwesenheit der Schichtselektions- und Rephasierungsgradienten sowie die kurzen Blockpulse ermöglichen bei diesen Techniken sehr kurze Echozeiten. Um Einfaltungsartefakte zu vermeiden muss bei dreidimensionalen Techniken immer das gesamte angeregte Volumen ausgelesen werden. Dies spiegelt sich anschließend in einer längeren Messzeit wieder.

Signal-zu-Rausch-Verhältnis

In der MRT ist das SNR eines Experiments direkt proportional zur Voxelgröße und zur Wurzel der Akquisitionsdauer T_{Akq} :

$$\text{SNR} \propto \Delta x \Delta y \Delta z \sqrt{T_{Akq}} \quad (2.86)$$

Wird eine dreidimensionale Technik mit n Mittelungen und $N_{y/z}$ Phasenkodierschritten in y - bzw. z -Richtung verwendet, so wird aus Gleichung 2.86:

$$\text{SNR}_{3D} \propto \Delta x \Delta y \Delta z \sqrt{N_y N_z n T_{Akq}} \quad (2.87)$$

Bei zweidimensionalen Bildgebungstechniken entfällt der Beitrag von N_z :

$$\text{SNR}_{2D} \propto \Delta x \Delta y \Delta z \sqrt{N_y n T_{Akq}} \quad (2.88)$$

Aus den Gleichungen 2.87 und 2.88 lässt sich nun das Verhältnis bilden um das SNR der beiden Techniken zu vergleichen:

$$\frac{\text{SNR}_{3D}}{\text{SNR}_{2D}} = \sqrt{\frac{n_{3D} N_z}{n_{2D}}} \quad (2.89)$$

Aus Gleichung 2.89 kann ein um den Faktor $\sqrt{N_z}$ höheres SNR bei dreidimensionalen Sequenzen abgelesen werden. Wie bereits erwähnt schlägt sich dieser Vorteil anschließend in der längeren Messzeit nieder und es muss je nach Anwendung entschieden werden, ob Schnelligkeit oder höheres SNR Vorrang haben. Eine genauere Betrachtung des SNRs von Gradientenechosequenzen ist in [Nag09] zu finden.

2.2.7 MRT-Kontraste

Jede MRT-Sequenz ist durch die zwei Parameter *Echozeit* T_E und *Repetitionszeit* T_R charakterisiert. Die Echozeit ist das Zeitintervall von der Mitte des Anregungspulses bis zur Mitte der Datenaufnahme (was bei einer Spin-Echo-Sequenz die Mitte des Echos ist). Als Repetitionszeit ist das Zeitintervall von einer bis zur nächsten Anregung definiert. Durch die unterschiedliche Wahl von T_E und T_R können verschiedene Gewebekontraste bzw. Gewichtungen erzielt werden. Für eine reine Abbildung der Spindichte (ρ) muss das Signal der Spinpakete in allen unterschiedlichen Gewebearten aufgezeichnet werden und die Magnetisierung muss bei jeder Anregung im Gleichgewichtszustand sein. Dies wird durch eine sehr lange Repetitionszeit ($T_R \gg T_1$) und eine sehr kurze Echozeit ($T_E \ll T_2^*$) gewährleistet.

Wird die Repetitionszeit verringert, sodass die longitudinale Komponente der Magnetisierung die Gleichgewichtslage nicht mehr erreichen kann, kann durch eine ebenfalls kurze Echozeit ($T_E \ll T_2^*$) eine Gewichtung durch die T_1 -Relaxationszeit erreicht werden. Dies ist von Vorteil, wenn zwei Gewebearten mit unterschiedlich langer T_1 -Zeit unterschieden werden sollen. Die Transversalmagnetisierung nach einer Anregung ist, unter der Voraussetzung gleicher Spindichten, bei dem Gewebe mit kürzerer T_1 -Zeit größer als bei dem Gewebe mit längerer T_1 -Zeit. Somit erscheint das Gewebe mit kürzerer T_1 -Zeit im Bild heller und kann von dem anderen Gewebe unterschieden werden. Flüssigkeiten erscheinen bei diesem Kontrast dunkler als Gewebe. Im Fall einer langen Echozeit ($T_E > T_2^*$) und einer ebenfalls langen Repetitionszeit ($T_R \gg T_1$) wird das Signal von Spinpaketen gewonnen, die eine langsam dephasierende Transversalmagnetisierung erzeugen. Werden diese Einstellungen gewählt, so werden Flüssigkeiten (wie z.B. der Liquor) im Bild hell und Gewebe dunkel dargestellt. In Abbildung 2.11 sind die drei genannten Kontraste am Beispiel eines sagitalen Schnittbildes eines gesunden Probanden zu sehen.

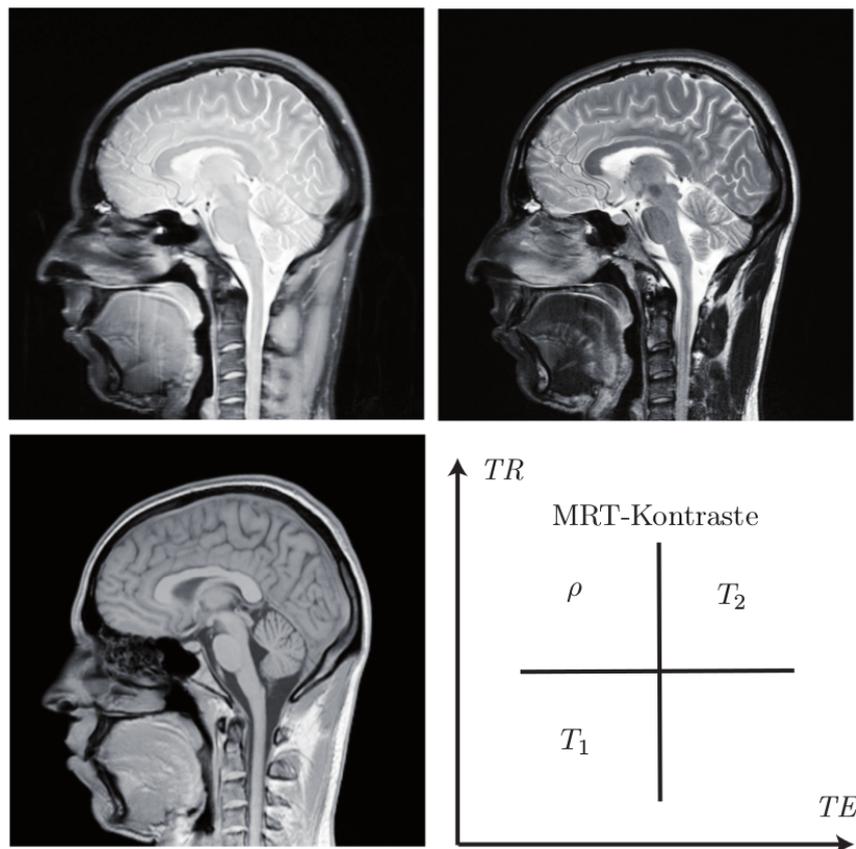


Abbildung 2.11: Sagitaler Schnitt eines gesunden Probanden mit unterschiedlichen MRT-Kontrasten. Oben links befindet sich das spindichtegewichtete (ρ) Bild. Das T_2 -gewichtete Bild ist oben rechts zu sehen. Hier erscheint der Liquor heller als das umliegende Gewebe. Unten links ist das T_1 -gewichtete Bild zu sehen. Gewebe ist hier deutlich heller als Flüssigkeit. Unten rechts sind die Kontraste in Bezug auf T_E und T_R eingeteilt. Die Abbildung stammt aus [Nag09]

2.3 Beschreibung von Spin-3/2-Kernen

Dieser Abschnitt widmet sich speziell der Beschreibung von Spin-3/2-Kernen. Als erster Schritt wird der Mechanismus der elektrischen Quadrupolwechselwirkung erläutert. Es folgen die Einführung des Tensorformalismus, sowie dessen Anwendung auf die einzelnen Relaxationsprozesse.

2.3.1 Elektrische Quadrupolwechselwirkung

Alle Atomkerne mit einem Kernspin ≥ 1 besitzen ein *elektrisches Quadrupolmoment* Q . Anschaulich beschreibt das Quadrupolmoment die Abweichung der Ladungsverteilung im Atomkern von der Kugelform. Eine weitere Folge des Quadrupolmoments ist, bei Vorhandensein eines äußeren elektrischen Feldes, ein zusätzlicher Beitrag zur potentiellen Energie. Ein äußeres elektrisches Feld wird bereits durch die den Kern umgebenden elektrischen Ladungen verursacht. Somit ist am Ort des Kerns ein elektrisches Potential $\varphi(\vec{x})$ vorhanden. Mit Hilfe der Ladungsverteilung $\rho(\vec{x})$ lässt sich die potentielle Energie wie folgt bestimmen:

$$E_{\text{elektr}} = \int \rho(\vec{x})\varphi(\vec{x})d^3r \quad (2.90)$$

Mittels einer Taylorentwicklung am Ort $\vec{x} = 0$ lässt sich die Energie wie folgt ausdrücken:

$$E_{\text{elektr}}(\vec{x}) = \underbrace{\varphi_0 Z e}_{E^{(0)}} + \underbrace{\sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right) \Big|_{\vec{x}=0} \int \rho(\vec{x}) x_i d^3x}_{E^{(1)}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_j} \right) \Big|_{\vec{x}=0} \int \rho(\vec{x}) x_i x_j d^3x}_{E^{(2)}} + \dots \quad (2.91)$$

Der erste Term $E^{(0)}$ gibt mit der Kernladungszahl Z und der Elementarladung e das elektrische Potential am Ort $\vec{x} = 0$ an. Dieser Term entspricht der Coulomb-Energie einer punktförmigen Ladung und ist für alle Atomkerne eines Isotops gleich.

$E^{(1)}$ beschreibt eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung des elektrischen Feldes $\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi$ bei $\vec{x} = 0$. Quantenmechanisch kann die Ladungsverteilung des Atomkerns mit der entsprechenden Wellenfunktion $\Psi(\vec{x})$ wie folgt beschrieben werden:

$$\rho(\vec{x}) = Ze\Psi^*(\vec{x})\Psi(\vec{x}) \quad (2.92)$$

Aus der Parität der Wellenfunktion folgt:

$$\rho(\vec{x}) = \rho(-\vec{x}) \quad (2.93)$$

Folglich nimmt das Integral des Terms $E^{(1)}$ in Gleichung 2.91 den Wert null an. Analoges gilt für alle anderen Terme ungerader Ordnung in Gleichung 2.91.

$E^{(2)}$ lässt sich durch die Einführung elektrischer Feldgradienten $\varphi_{i,j}$ vereinfachen:

$$\varphi_{i,j} := \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_j} \right) \Big|_{\vec{x}=0} \quad (2.94)$$

Die $\varphi_{i,j}$ bilden einen symmetrischen 3×3 Tensor. Dieser ist durch eine geeignete Wahl der Basis ($r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$) diagonalisierbar. Für $E^{(2)}$ folgt:

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_i \varphi_{ii} \int \rho(\vec{x}) x_i^2 d^3x = \underbrace{\frac{1}{6} \sum_i \varphi_{ii} \int \rho(\vec{x}) r^2 d^3r}_{E_C} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \varphi_{ii} \int \rho(\vec{x}) \left(x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) d^3x}_{E_Q} \quad (2.95)$$

E_C wird als Monopolterm bezeichnet und kann unter Anwendung der Poisson-Gleichung wie folgt berechnet werden:

$$E_C = -\frac{4\pi e}{6} |\Psi(0)|^2 \int \rho(\vec{x}) r^2 d^3r = -\frac{2\pi Z e^2}{3} |\Psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \quad (2.96)$$

Die Ladungsdichte der s-Elektronen am Kernort wird durch den Ausdruck $-e|\Psi(0)|^2$ und der mittlere Kernradius durch $\langle r^2 \rangle$ beschrieben. Der orientierungsabhängige Term E_C beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung des ausgedehnten Kerns mit den Elektronen am Ort des Kerns. E_C ist auch für die Verschiebung der Energieniveaus von Isotopen und Isomeren verantwortlich, ist aber im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht mehr von Bedeutung.

Der Quadrupolterm E_Q lässt sich durch die Definition des Kernquadrupolmoments

$$Q_{ii} = \int \rho(\vec{x}) (3x_i^2 - r^2) d^3r \quad (2.97)$$

folgendermaßen darstellen:

$$E_Q = \frac{1}{6} \sum_i Q_{ii} \quad (2.98)$$

Eine weitere Vereinfachung des Quadrupolterms ist durch die Einführung des spurfreien Tensors des elektrischen Feldgradienten V (EFG-Tensor), zu dem nur Ladungen beitragen, die sich nicht am Kernort befinden,

$$\varphi_{ii} = V_{ii} + \frac{1}{3} (\Delta\varphi) \delta_{ii} \quad (2.99)$$

möglich. Daraus und aus der Tatsache, dass Q_{ii} ebenfalls spurfrei ist folgt für E_Q :

$$E_Q = \frac{1}{6} \sum_i V_{ii} Q_{ii} \quad (2.100)$$

Wird eine beliebige Basis gewählt so nimmt der Quadrupolterm folgende Gestalt an:

$$E_Q = \frac{1}{6} \sum_{ij} V_{ij} Q_{ij} \quad (2.101)$$

Für eine weitere quantenmechanische Behandlung muss die Ladungsverteilung durch das quantenmechanische Analogon ersetzt werden. Durch diesen Prozess wird aus dem Integral über die Ladungsdichte eine Summe über alle Protonen:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^Z q_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (2.102)$$

Somit folgt für das Kernquadrupolmoment:

$$Q_{ij} = e \sum_{i=1}^Z (3x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2) \quad (2.103)$$

Die Größen Q , x und r in Gleichung 2.103 sind ab jetzt quantenmechanische Operatoren. Der Hamiltonoperator der quadrupolaren Wechselwirkung hat folgende Form:

$$H_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ji} \quad (2.104)$$

Durch die Anwendung der Kommutatorrelationen für Orts- und Drehimpulsoperatoren lässt sich H_Q wie folgt formulieren:

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{i,j} V_{ij} \left[\frac{3}{2}(I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 \right] \quad (2.105)$$

Der EFG-Tensor erfüllt die Laplace-Gleichung und kann mit Hilfe einer Hauptachsentransformation diagonalisiert werden. Anschließend ist es möglich den EFG-Tensor durch die größte Komponente V_{zz} des elektrischen Feldgradienten und durch den Asymmetrieparameter

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.106)$$

zu charakterisieren. Die Ladungsverteilung weist für abgeschlossene Atomschalen sphärische Symmetrie auf, was ein Verschwinden der quadrupolaren Wechselwirkung zur Folge hat. Es muss aber in Betracht gezogen werden, dass das Potential, welches von anderen Atomen sowie Hüllenelektronen verursacht wird, durch eine externe Ladung deformiert wird. Dies erfordert folgende Korrektur des elektrischen Feldgradienten am Kernort:

$$V_{zz} = V_{zz}^0 (1 - \gamma(r)) \quad (2.107)$$

Mit dem Sternheimer-Faktor $\gamma(r)$. Befindet sich die zusätzliche Ladung innerhalb der Atomhülle so gilt:

$$\gamma(r) \ll 1 \quad (2.108)$$

Bei großer Entfernung der Ladung zur Atomhülle verschwindet die Abhängigkeit von γ vom Radius r . In diesem Fall wird der Sternheimer-Faktor durch γ_∞ ausgedrückt. Klösters und Jansen war es möglich in ihrer Arbeit Zahlenwerte für γ_∞ und V_{zz} für den Na_3OCl -Kristall anzugeben ($\gamma_\infty(Na^+) = -5,36$, $V_{zz} = -6,67672 \times 10^{-20} \frac{V}{m^2}$) [KJ00].

Mit Verwendung der Auf- und Absteigeoperatoren ($I_+ = I_x + iI_y$ und $I_- = I_x - iI_y$) lässt sich der quadrupolare Hamiltonoperator wie folgt darstellen [GH96]

$$H_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (2.109)$$

Unter der Voraussetzung $H_z \gg H_Q$, welche in der MRT im Allgemeinen gut erfüllt ist, kann die Quadrupolwechselwirkung als schwache Störung der Zeeman-Wechselwirkung betrachtet werden. Der Gesamthamiltonoperator setzt sich dann aus der Summe der Einzelhamiltonoperatoren zusammen:

$$H = H_0 + H_z + H_Q \quad (2.110)$$

Mit den Energieeigenwerten:

$$E_M = E_0 - \gamma\hbar m B_0 + E_Q(m) \quad (2.111)$$

Durch Anwendung der Störungstheorie erster Ordnung ergibt sich für E_Q :

$$E_Q = \hbar \underbrace{\frac{e^2qQ}{4I(2I-1)\hbar} \left[\frac{1}{2}(3\cos^2(\beta) - 1) + \frac{1}{2}\eta \sin^2(\beta) \cos(2\alpha) \right]}_{\omega_Q} [3m^2 - I(I+1)] \quad (2.112)$$

Mit den Eulerwinkeln α und β wird die Richtung von B_0 im Bezug auf den lokalen elektrischen Feldgradienten angegeben. Durch Anwendung der Störungstheorie zweiter Ordnung ergibt sich noch eine, im Vergleich zu der Korrektur erster Ordnung kleine, Verschiebung aller Resonanzen [GH96]. Im Folgenden wird die Korrektur zweiter Ordnung vernachlässigt.

Hieraus folgt die Anzahl von $2I$ Resonanzlinien im Spektrum. Die zentrale Resonanz (auch Hauptresonanz genannt) bleibt dabei unverschoben und wird symmetrisch von $2I - 1$ Satellitenlinien umgeben. Aus Gleichung 2.112 lässt sich ebenfalls die Abhängigkeit der Aufspaltung gegenüber der Orientierung des B_0 -Feldes ablesen. Der Asymmetrieterm verschwindet wenn eine zylindrische Symmetrie angenommen (vgl. auch Abschnitt 2.3.2) wird. Die Aufspaltung ist somit nur noch von β abhängig. Für $\beta = 55,3^\circ$ verschwindet die Aufspaltung und die Resonanzen fallen zusammen. Aus diesem Grund wird dieser Wert für β auch als *magischer Winkel* bezeichnet. Durch die gleichmäßige Verteilung von β in isotropen Flüssigkeiten und in biologischem Gewebe

nimmt die Quadrupolwechselwirkung im Mittel den Wert null an.

2.3.2 Irreduzible Tensoroperatoren

Zur Beschreibung von Kernen mit einem Spin $I > 1/2$ ist das vektorielle Modell aus Abschnitt 2.1 nicht mehr ausreichend. Hier bietet sich die Beschreibung durch *irreduzible Tensoroperatoren* an. Der Vorteil dieser Repräsentation liegt in der Übersichtlichkeit, mit der man Änderungen des Ranges und der Kohärenzordnung (kurz: Ordnung) des *Dichteoperators* nachvollziehen kann. Sehr ausführliche Behandlungen des hier verwendeten Tensorformalismus sind in [Sli89] und [Dub13] zu finden.

Basisoperatoren

Alle irreduziblen Tensoroperatoren T_{LM} sind durch die Quantenzahlen L (Rang) und M (Ordnung) charakterisiert. Im Anhang A.1 und A.2 sind die zur Beschreibung von Spin-3/2-Systemen notwendigen Tensoroperatoren sowie die korrespondierenden orthonormalen Einheitstensoroperatoren \hat{T}_{LM} tabellarisch aufgeführt. An dieser Stelle bietet es sich an symmetrische und antisymmetrische Kombinationen der Tensoroperatoren einzuführen:

$$T_{LM}(s) = \frac{1}{\sqrt{2}}(T_{L-M} + T_{LM}) \quad (2.113)$$

$$T_{LM}(a) = \frac{1}{\sqrt{2}}(T_{L-M} - T_{LM}) \quad (2.114)$$

In Analogie hierzu können symmetrische und asymmetrische Kombinationen für die Einheitstensoroperatoren \hat{T}_{LM} konstruiert werden. Mit Hilfe dieser Kombinationen lässt sich der Dichteoperator σ durch 16 Basisoperatoren, siehe dazu Tabelle A.3, beschreiben.

In Abschnitt 2.1 wurden die longitudinale Magnetisierung \vec{M}_z , sowie die x- und y-Komponenten der Transversalmagnetisierung eingeführt. Diese Größen werden beim Tensorformalismus durch die Tensoren mit $L = 1$, \hat{T}_{10} , $\hat{T}_{11}(a)$ und $\hat{T}_{11}(s)$, ausgedrückt. Spin-3/2-Systeme sind in der Lage, Polarisationen und Kohärenzen höherer Ordnung auszubilden. Diese sind:

Quadrupolare Polarisation: \hat{T}_{20}

Rang zwei Einquantenkohärenzen: $\hat{T}_{21}(s)$, $\hat{T}_{21}(a)$

Rang zwei Doppelquantenkohärenzen: $\hat{T}_{22}(s)$, $\hat{T}_{22}(a)$

Oktupolare Polarisation: \hat{T}_{30}

Rang drei Einquantenkohärenzen: $\hat{T}_{31}(s)$, $\hat{T}_{31}(a)$

Rang drei Doppelquantenkohärenzen: $\hat{T}_{32}(s)$, $\hat{T}_{32}(a)$

Rang drei Tripelquantenkohärenzen: $\hat{T}_{33}(s)$, $\hat{T}_{33}(a)$

Hamiltonoperatoren

Das Spinsystem wird durch die Zeeman-Wechselwirkung, statische sowie fluktuierende Quadrupolwechselwirkungen und die Einstrahlung eines HF-Pulses beeinflusst. Auf die Zeeman-Wechselwirkung wurde bereits in Abschnitt 2.1 eingegangen. Im Folgenden werden alle Effekte im Wechselwirkungsbild nach der Herleitung von van de Maarel [VdM03a], für das der Hamiltonoperator $H_Z = \omega_0 T_{10}$ verschwindet, beschrieben. Alle Hamiltonoperatoren und der Dichtoperator in diesem Bild werden daher mit * gekennzeichnet.

Die Anwendung eines resonanten HF-Pulses in x-Richtung mit $\omega_1 = -\gamma B_1$ wird durch den zeitunabhängigen Hamiltonoperator H_1^* ausgedrückt:

$$H_1^* = \omega_1 I_x = \omega_1 T_{11}(a) = \sqrt{5}\omega_1 \hat{T}_{11}(a) \quad (2.115)$$

In vereinfachter Form kann für statische Quadrupolwechselwirkung zylindrische Symmetrie angenommen werden. In diesem Fall kommutiert der Hamiltonoperator der statischen Quadrupolwechselwirkung mit dem der Zeeman-Wechselwirkung [VdM03a]:

$$H_{QS}^* = \frac{\omega_Q}{6} [3I_z^2 - I(I+1)] = \omega_Q \hat{T}_{20} \quad (2.116)$$

Dabei wird ω_Q als quadrupolare Kopplungskonstante bezeichnet. Es handelt sich dabei um den Teil der statischen Quadrupolwechselwirkung, welcher sich nicht durch die kontinuierliche Bewegung der Kerne aufhebt. Innerhalb einer Probe kann die statische Quadrupolwechselwirkung entweder homogen oder inhomogen verteilt sein. Im Falle einer homogenen Verteilung kann eine Aufspaltung der Resonanzlinien im Spektrum beobachtet werden (Typ a Spektrum in Abbildung 2.12). Dies setzt eine Aufspaltung voraus, die größer ist als die Linienbreiten der einzelnen Peaks. Liegt jedoch eine inhomogene Verteilung vor, so kann man innerhalb der Probe einzelne Domänen mit unterschiedlicher Ausrichtung der Wechselwirkung finden. Der Austausch zwischen den einzelnen Domänen geschieht normalerweise auf einer Zeitskala die groß gegenüber dem Inversen der Linienbreite ist, was zu einer Überlagerung der einzelnen Spektrallinien von Domänen mit verschiedenen Wechselwirkungskonstanten ω_Q führt. Die einzelnen Wechselwirkungskonstanten können mit Hilfe der Wechselwirkungskonstante $\bar{\omega}_Q$, die bei einer maximalen Aufspaltung der Linien gemessen wird, bestimmt werden:

$$\omega_Q = \frac{\bar{\omega}_Q}{2} (3 \cos^2(\theta) - 1) \quad (2.117)$$

In Gleichung 2.117 bezeichnet θ den Winkel zwischen der Ausrichtung der statischen Quadrupolwechselwirkung der Domäne und des \mathbf{B}_0 -Felds. In erster Ordnung Störungstheorie findet man die Frequenz der zentralen Resonanzlinie unverändert vor, wobei die Satelliten über einen großen Frequenzbereich verteilt sind [Abr61].

Die zeitabhängige, fluktuierende Quadrupolwechselwirkung kann mittels der Komponenten der

Tensorelemente des elektrischen Feldgradienten (EFG) ausgedrückt werden:

$$H_{QF}^*(t) = C_Q \sum_{m=-2}^2 (-1)^m T_{2m} \exp(im\omega_Q t) [F_{2-m}(t) - \langle F_{2-m} \rangle] \quad (2.118)$$

Dabei ist $C_Q = \frac{eQ}{\hbar\sqrt{6}}$, mit dem Quadrupolmoment Q des Kerns und der Elementarladung e . Die Tensorkomponenten des EFG lauten wie folgt:

$$F_{20} = \frac{1}{2} V_{zz}; F_{2\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{6}} (V_{xz} \pm iV_{yz}); F_{2\pm 2} = \frac{1}{2\sqrt{6}} (V_{xx} - V_{yy} \pm V_{xy})$$

Der zeitliche Mittelwert der einzelnen Komponenten wird durch $\langle F_{2m} \rangle$ ausgedrückt. Der fluktuierende EFG kann durch atomare Ladungen, Kolloide, Makromoleküle, Ionen und durch den Hydratmantel hervorgerufen werden, wobei die Zeitabhängigkeit der einzelnen Elemente durch die Molekularbewegung entsteht.

Zeitliche Entwicklung des Dichteoperators

Quantenmechanisch lässt sich die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators σ^* unter dem Einfluss eines statischen Hamiltonoperators H_S^* mit der Liouville-Gleichung beschreiben. Der statische Hamiltonoperator kann als Summe eines statischen quadrupolaren Hamiltonoperators H_Q^* und eines HF-Hamiltonoperators H_1^* aufgefasst werden:

$$H_S^* = H_{QS}^* + H_1^* \quad (2.119)$$

Die Liouville-Gleichung für den Dichteoperator σ^* lautet somit:

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -i [H_S^*, \sigma^*] \quad (2.120)$$

Der Anteil des fluktuierenden quadrupolaren Hamiltonaoperators H_{QF}^* ergibt sich aus zweiter Ordnung Störungstheorie. Für den Fall kleiner Änderungen des Dichteoperators auf einer Zeitskala in der Größenordnung der Korrelationszeit τ_c wird die Größe $\langle H_{QF}^{*2} \rangle \tau_c^2 \ll 1$. In weicher, kondensierter Materie ist diese Bedingung oft erfüllt und Gleichung 2.120 wird zu [VdMWM02]:

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -i [H_S^*, \sigma^*] + f(\sigma^*) \quad (2.121)$$

Mit dem Relaxations-Superoperator $f(\sigma^*)$:

$$f(\sigma^*) = - \int_0^\infty \langle H_{QF}^*(t) [\exp(-iH_S^*\tau) H_{QF}^*(t-\tau) \exp(iH_S^*\tau), \sigma^*(t)] \rangle d\tau \quad (2.122)$$

In Abwesenheit eines HF-Feldes wird $H_S^* = H_{QS}^*$, kommutiert somit mit $H_{QF}^*(t)$ und verschwindet aus dem Relaxationssuperoperator. Falls der Mittelwert des EFG durch die Molekularbewegung gleich null ist so wird $H_S^* = 0$ und die Zeitabhängigkeit von Gleichung 2.121 ist nur noch durch den Relaxationsbeitrag gegeben.

Auswirkungen von harten HF-Pulsen

Im Falle einer schwachen Quadrupolwechselwirkung und der Anwendung von kurzen, harten HF-Pulsen können die statischen und fluktierenden Quadrupolwechselwirkungen während des Pulses vernachlässigt werden. Ein harter HF-Puls liegt dann vor, wenn dieser während einer Pulsdauer τ exakt auf der Resonanzfrequenz x-Achse angewendet wird. Die Wechselwirkung dieses Pulses wird durch Gleichung 2.115 beschrieben und Gleichung 2.120 wird zu:

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -i[H_1^*, \sigma^*] = -i\omega_1 [T_{11}(a), \sigma^*] \quad (2.123)$$

Mit der formalen Lösung:

$$\sigma^*(t) = \exp(-iH_1^*t)\sigma^*(0)\exp(iH_1^*t) \quad (2.124)$$

Unter Ausnutzung der Kommutatorrelationen kann Gleichung 2.123 in fünf gekoppelte Differentialgleichungen zerlegt werden [BH86, VdM03a]:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \hat{T}_{10} \\ \hat{T}_{11}(s) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -i\omega_1 \\ -i\omega_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{T}_{10} \\ \hat{T}_{11}(s) \end{pmatrix} \quad (2.125)$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \hat{T}_{21}(a) \\ \hat{T}_{22}(a) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -i\omega_1 \\ -i\omega_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{T}_{21}(a) \\ \hat{T}_{22}(a) \end{pmatrix} \quad (2.126)$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \hat{T}_{20} \\ \hat{T}_{21}(s) \\ \hat{T}_{22}(s) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -i\sqrt{3}\omega_1 & 0 \\ -i\sqrt{3}\omega_1 & 0 & -i\omega_1 \\ 0 & -i\omega_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{T}_{20} \\ \hat{T}_{21}(s) \\ \hat{T}_{22}(s) \end{pmatrix} \quad (2.127)$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \hat{T}_{31}(a) \\ \hat{T}_{32}(a) \\ \hat{T}_{33}(a) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -i\sqrt{\frac{5}{2}}\omega_1 & 0 \\ -i\sqrt{\frac{5}{2}}\omega_1 & 0 & -i\sqrt{\frac{3}{2}}\omega_1 \\ 0 & -i\sqrt{\frac{3}{2}}\omega_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{T}_{31}(a) \\ \hat{T}_{32}(a) \\ \hat{T}_{33}(a) \end{pmatrix} \quad (2.128)$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \hat{T}_{30} \\ \hat{T}_{31}(s) \\ \hat{T}_{32}(s) \\ \hat{T}_{33}(s) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -i\sqrt{6}\omega_1 & 0 & 0 \\ -i\sqrt{6}\omega_1 & 0 & -i\sqrt{\frac{5}{2}}\omega_1 & 0 \\ 0 & -i\sqrt{\frac{5}{2}}\omega_1 & 0 & -i\sqrt{\frac{3}{2}}\omega_1 \\ 0 & 0 & -i\sqrt{\frac{3}{2}}\omega_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{T}_{30} \\ \hat{T}_{31}(s) \\ \hat{T}_{32}(s) \\ \hat{T}_{33}(s) \end{pmatrix} \quad (2.129)$$

Wie man in den Gleichungen 2.125 - 2.129 sieht sind die Tensoren unterschiedlichen Rangs voneinander entkoppelt und man kann außerdem erkennen, dass die Anwendung eines harten HF-Pulses den Rang erhält, die Ordnung aber ändert. Das Gleichungssystem ist analytisch lösbar und die Lösungen für einen Puls in negativer x-Richtung mit Flipwinkel $\alpha = \omega_1\tau = -\gamma B_1\tau$ sind im Anhang A.4 aufgeführt. Verfügt der angewendete HF-Puls über eine zusätzliche Phase Φ so muss vor der Anwendung der Lösung des Gleichungssystems, um den HF-Puls auch in x-Richtung

anwenden zu können, das Koordinatensystem um die z-Achse rotiert werden:

$$\hat{T}_{LM}(s) \rightarrow \hat{T}_{LM}(s) \cos(m\Phi) + i\hat{T}_{LM}(a) \sin(m\Phi) \quad (2.130)$$

$$\hat{T}_{LM}(a) \rightarrow \hat{T}_{LM}(a) \cos(m\Phi) + i\hat{T}_{LM}(s) \sin(m\Phi) \quad (2.131)$$

Nun kann die Lösung in A.4 verwendet werden um den Effekt des Pulses zu bestimmen. Anschließend wird das Koordinatensystem um den Winkel $-\Phi$ in das ursprüngliche Koordinatensystem zurück rotiert. Die Ergebnisse für einen 90° -Puls entlang der x- und y-Achse sind in Anhang A.

Auswirkungen von weichen HF-Pulsen

Im Falle einer nicht vernachlässigbaren quadrupolaren Wechselwirkung oder eines langen Pulses lautet die Zeitentwicklung von σ^* wie folgt:

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -i \left[\omega_1 T_{11}(a) + \frac{1}{\sqrt{6}} \omega_Q T_{20}, \sigma^* \right] \quad (2.132)$$

In diesem Fall erhält man zwei Sätze von gekoppelten Differentialgleichungen:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \hat{T}_{11}(a) \\ \hat{T}_{20} \\ \hat{T}_{21}(s) \\ \hat{T}_{22}(s) \\ \hat{T}_{31}(a) \\ \hat{T}_{32}(a) \\ \hat{T}_{33}(a) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i\sqrt{\frac{3}{5}}\omega_Q & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i\sqrt{3}\omega_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ i\sqrt{\frac{3}{5}}\omega_Q & -i\sqrt{3}\omega_1 & 0 & -i\omega_1 & i\sqrt{\frac{2}{5}}\omega_Q & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i\omega_1 & 0 & 0 & i\omega_Q & 0 \\ 0 & 0 & i\sqrt{\frac{2}{5}}\omega_Q & 0 & 0 & -i\sqrt{\frac{5}{2}}\omega_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i\omega_Q & -i\sqrt{\frac{5}{2}}\omega_1 & 0 & -i\sqrt{\frac{3}{2}}\omega_1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i\sqrt{\frac{3}{2}}\omega_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{T}_{11}(a) \\ \hat{T}_{20} \\ \hat{T}_{21}(s) \\ \hat{T}_{22}(s) \\ \hat{T}_{31}(a) \\ \hat{T}_{32}(a) \\ \hat{T}_{33}(a) \end{pmatrix} \quad (2.133)$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \hat{T}_{10} \\ \hat{T}_{11}(s) \\ \hat{T}_{21}(a) \\ \hat{T}_{22}(a) \\ \hat{T}_{30} \\ \hat{T}_{31}(s) \\ \hat{T}_{32}(s) \\ \hat{T}_{33}(s) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -i\omega_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -i\omega_1 & 0 & i\sqrt{\frac{3}{5}}\omega_Q & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i\sqrt{\frac{3}{5}}\omega_Q & 0 & -i\omega_1 & 0 & i\sqrt{\frac{2}{5}}\omega_Q & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i\omega_1 & 0 & 0 & 0 & i\omega_Q & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i\sqrt{6}\omega_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i\sqrt{\frac{2}{5}}\omega_Q & 0 & -i\sqrt{6}\omega_1 & 0 & -i\sqrt{\frac{5}{2}}\omega_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i\omega_Q & 0 & -i\sqrt{\frac{5}{2}}\omega_1 & 0 & -i\sqrt{\frac{3}{2}}\omega_1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i\sqrt{\frac{3}{2}}\omega_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{T}_{10} \\ \hat{T}_{11}(s) \\ \hat{T}_{21}(a) \\ \hat{T}_{22}(a) \\ \hat{T}_{30} \\ \hat{T}_{31}(s) \\ \hat{T}_{32}(s) \\ \hat{T}_{33}(s) \end{pmatrix} \quad (2.134)$$

Die Matrizen in den Gleichungen 2.133 und 2.134 sind diagonalisierbar und das Gleichungssystem ist analytisch lösbar [VdM03a]. Für Gleichung 2.133 findet man vier von null verschiedene

Eigenwerte:

$$\lambda_1 = \sqrt{w_Q^2 + 2\omega_q\omega_Q + 4\omega_1^2} \quad (2.135)$$

$$\lambda_2 = \sqrt{w_Q^2 - 2\omega_q\omega_Q + 4\omega_1^2} \quad (2.136)$$

Gleichung 2.134 weist acht imaginäre Eigenwerte $\pm\lambda_{3,4,5,6}$ auf:

$$\lambda_3 = \omega_1 + \sqrt{\frac{1}{2}\sqrt{w_Q^2 + 4\omega_1^2 + \lambda_1\lambda_2}} \quad (2.137)$$

$$\lambda_4 = \omega_1 + \sqrt{\frac{1}{2}\sqrt{w_Q^2 + 4\omega_1^2 - \lambda_1\lambda_2}} \quad (2.138)$$

$$\lambda_5 = \omega_1 - \sqrt{\frac{1}{2}\sqrt{w_Q^2 + 4\omega_1^2 + \lambda_1\lambda_2}} \quad (2.139)$$

$$\lambda_6 = \omega_1 - \sqrt{\frac{1}{2}\sqrt{w_Q^2 + 4\omega_1^2 - \lambda_1\lambda_2}} \quad (2.140)$$

Eine weitere Behandlung der Zeitabhängigkeiten der Basisoperatoren für den Fall weicher Pulse kann in [VdM03a] gefunden werden.

2.3.3 Thermische Relaxationsprozesse in isotroper Umgebung

In einer isotropen Umgebung ist der Erwartungswert des EFG gleich null, $\langle F_{2m} \rangle = 0$. Im folgenden werden nur Relaxationsprozesse in Abwesenheit von HF-Pulsen betrachtet. Somit ergibt sich $H_S^* = 0$, der einzig relevante Hamiltonoperator ist der der fluktuierenden Quadrupolwechselwirkung $H_{QF}(t)$ und Gleichung 2.121 nimmt die folgende Gestalt an:

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = - \int_0^\infty \langle [H_{QF}^*(t), [H_{QF}^*(t-\tau), \sigma^*(t)]] \rangle d\tau \quad (2.141)$$

Einsetzen von H_{QF}^* aus Gleichung 2.118 liefert:

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = - \sum_{m=-2}^2 [T_{2m}, [T_{2m}^\dagger, \sigma^*]] (J_m(m\omega_0) + iK_m(m\omega_0)) \quad (2.142)$$

Die spektralen Dichten $J_m(m\omega_0)$ und $K_m(m\omega_0)$ erhält man aus den Real- und Imaginärteilen der Fouriertransformation der EFG-Korrelationsfunktion:

$$J_m(\omega) = \left(\frac{eQ}{\hbar}\right)^2 \Re \int_0^\infty \langle [F_{2m}^*(t) - \langle F_{2m}^* \rangle] [F_{2m}(t-\tau) - \langle F_{2m} \rangle] \rangle \exp(i\omega\tau) d\tau \quad (2.143)$$

$$K_m(\omega) = \left(\frac{eQ}{\hbar}\right)^2 \Im \int_0^\infty \langle [F_{2m}^*(t) - \langle F_{2m}^* \rangle] [F_{2m}(t-\tau) - \langle F_{2m} \rangle] \rangle \exp(i\omega\tau) d\tau \quad (2.144)$$

In dem hier betrachteten Fall isotroper Umgebung verschwinden alle Mittelwerte des EFG ($\langle F_{2m} \rangle = 0$). Der Imaginärteil $K_m(m\omega_0)$ führt zu einer kleinen Energieverschiebung des Systems bei Spin-3/2-Kernen, die unterschiedlich groß für die Haupt- und Satellitenresonanzen

ausfällt. Die Einquantenübergänge bestehen somit immer aus einer Superposition von zwei Lorentzkurven, die jedoch innerhalb des *extreme narrowing limit* $\omega_0\tau_c \ll 1$ nicht aufgelöst werden kann.

Unter der Annahme einer monoexponentiellen Korrelationsfunktion mit einer Korrelationszeit τ_c nimmt die spektrale Dichte folgende Form an [JWB86]:

$$J_m(\omega) = \frac{(2\pi)^2}{20} \left(\frac{\chi^2\tau_c}{1 + (m\omega\tau_c)^2} \right) \quad (2.145)$$

$$K_m(\omega) = \omega\tau J_m(\omega) \quad (2.146)$$

In Gleichung 2.145 gibt χ das quadratische Mittel der Kopplungskonstanten ω_Q an. In biologischen Systemen führen oft verschiedene, voneinander unabhängige Prozesse zum Verlust der Korrelation. Die spektrale Dichte besteht in biologischen System oft aus der Superposition mehrerer Lorentzkurven mit unterschiedlichen Korrelationsfunktionen und -zeiten.

In den folgenden Abschnitten werden die Relaxationsprozesse von Null-, Ein- und Multiquantenkohärenzen untersucht. Aufgrund der Symmetrieeigenschaften des Doppelkommutators in Gleichung 2.142 kann die Relaxation der Kohärenzen verschiedener Ordnung unabhängig voneinander betrachtet werden [Mat10]. Eine Folge dieser Entkopplung ist die Erhaltung der Kohärenzordnung unter Relaxation wobei sich der Rang der einzelnen Kohärenzen während der Relaxation ändern kann [VdM03a]. Zur Beschreibung der Relaxationsprozesse wird die Pfeilnotation von [JWB86] verwendet.

Nullquantenrelaxationsprozesse

In einem äußeren Magnetfeld befindet sich der Dichteoperator σ^* anfangs immer in einem ungeraden Rang-1-Zustand, der proportional zur Longitudinalmagnetisierung \hat{T}_{10} ist. Folglich ist es ohne statisches Quadrupolmoment nicht möglich Rang-2-Kohärenzen durch die Anwendung eines HF-Pulses oder durch Relaxation zu erzeugen und folglich ist die Relaxation von \hat{T}_{20} von der Relaxation der beiden anderen Tensoren \hat{T}_{10} und \hat{T}_{30} entkoppelt. Gleichung 2.142 wird deshalb zu:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \hat{T}_{10} \\ \hat{T}_{30} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{2}{5}J_1 \frac{8}{5}J_2 & \frac{4}{5}(J_1 - J_2) \\ \frac{4}{5}(J_1 - J_2) & \frac{8}{5}J_1 + \frac{2}{5}J_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{T}_{10} \\ \hat{T}_{30} \end{pmatrix} \quad (2.147)$$

Mit der Lösung [JWB86]:

$$\hat{T}_{10} \xrightarrow{R^{(0)}} \hat{T}_{10}f_{11}^{(0)}(t) + \hat{T}_{30}f_{31}^{(0)}(t) \quad (2.148)$$

$$\hat{T}_{30} \xrightarrow{R^{(0)}} \hat{T}_{30}f_{33}^{(0)}(t) + \hat{T}_{10}f_{13}^{(0)}(t) \quad (2.149)$$

Die Relaxationsfunktionen sind biexponentiell und nehmen folgende Form an:

$$f_{11}^{(0)}(t) = \frac{1}{5} \left[\exp(-R_1^{(0)}t) + 4 \exp(-R_2^{(0)}t) \right] \quad (2.150)$$

$$f_{13}^{(0)}(t) = f_{31}^{(0)} = \frac{2}{5} \left[\exp(-R_1^{(0)}t) - \exp(-R_2^{(0)}t) \right] \quad (2.151)$$

$$f_{33}^{(0)}(t) = \frac{1}{5} \left[4 \exp(-R_1^{(0)}t) + \exp(-R_2^{(0)}t) \right] \quad (2.152)$$

$$R_1^{(0)} = 2J_1 \quad (2.153)$$

$$R_2^{(0)} = 2J_2 \quad (2.154)$$

$$(2.155)$$

Dabei sind ω_Q die Wechselwirkungskonstante und η der in Gleichung 2.106 Asymmetrieparameter. Der biexponentielle Charakter der Relaxation von Nullquantenkohärenzen welcher aus den Gleichungen 2.150 - 2.152 hervorgeht verschwindet im Fall $\omega_0\tau_c \ll 1$. Hier gilt $R_1^{(0)} = R_2^{(0)} = ((2\pi)^2/20)\chi^2\tau_c$ und die oktopolare Polarisation \hat{T}_{30} leistet keinen Beitrag mehr. Da in biologischen Systemen $\omega_0\tau_c \ll 1$ fast immer erfüllt ist, lässt sich dort auch keine biexponentielle longitudinale Relaxation messen. Die Relaxationsfunktion nimmt dann eine monoexponentielle Form an.

Die Differentialgleichung für die entkoppelte quadrupolare Polarisation \hat{T}_{20} lautet:

$$\frac{d}{dt} \hat{T}_{20} = -(2J_1 + 2J_2)\hat{T}_{20} \quad (2.156)$$

Mit der Lösung:

$$\hat{T}_{20} \xrightarrow{R^{(0)}} \hat{T}_{20}f_{22}^{(0)}(t) \quad (2.157)$$

Die dazugehörige Relaxationsfunktion lautet:

$$f_{22}^{(0)}(t) = \exp(-R_3^{(0)}t) \quad (2.158)$$

$$R_3^{(0)} = 2(J_1 + J_2) \quad (2.159)$$

Einquantenrelaxationsprozesse

Einquantenkohärenzen von Spin-3/2-Systemen weisen einen multiexponentiellen Zerfall auf. Diese Tatsache wurde als erstes von Hubbard festgestellt [Hub86]. In isotroper Umgebung können nur Rang-eins- und Rang-3-Einquantenkohärenzen detektiert werden. Einquantenkohärenzen vom Rang 2 sind dagegen von den anderen beiden entkoppelt und können nicht detektiert werden. Die Liouville-Gleichung für $\hat{T}_{1\pm 1}$ und $\hat{T}_{3\pm 1}$ lautet:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \hat{T}_{1\pm 1} \\ \hat{T}_{3\pm 1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{5}(3J_0 + 5J_1 + 2J_2 \pm i(K_1 + 2K_2)) & \frac{\sqrt{6}}{5}(J_0 - J_2 \pm (2K_1 - K_2)) \\ \frac{\sqrt{6}}{5}(J_0 - J_2 \pm (2K_1 - K_2)) & \frac{1}{5}(2J_0 + 5J_1 + 3J_2 \mp i(K_1 - 3K_2)) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{T}_{1\pm 1} \\ \hat{T}_{3\pm 1} \end{pmatrix} \quad (2.160)$$

Mit der Lösung:

$$\hat{T}_{1\pm 1} \xrightarrow{R^{(1)}} \hat{T}_{1\pm 1} f_{11}^{(\pm 1)}(t) + \hat{T}_{3\pm 1} f_{31}^{(\pm 1)}(t) \quad (2.161)$$

$$\hat{T}_{3\pm 1} \xrightarrow{R^{(1)}} \hat{T}_{1\pm 1} f_{13}^{(\pm 1)}(t) + \hat{T}_{3\pm 1} f_{33}^{(\pm 1)}(t) \quad (2.162)$$

Die zugehörigen Relaxationsfunktionen lauten:

$$f_{11}^{(\pm 1)}(t) = \frac{1}{5} \left[3 \exp(-R_1^{(\pm 1)}t) + 2 \exp(-R_2^{(\pm 1)}t) \right] \quad (2.163)$$

$$f_{13}^{(\pm 1)}(t) = f_{31}^{(\pm 1)}(t) = \frac{\sqrt{6}}{5} \left[\exp(-R_1^{(\pm 1)}t) - \exp(-R_2^{(\pm 1)}t) \right] \quad (2.164)$$

$$f_{33}^{(\pm 1)}(t) = \frac{1}{5} \left[2 \exp(-R_1^{(\pm 1)}t) + 3 \exp(-R_2^{(\pm 1)}t) \right] \quad (2.165)$$

$$R_1^{(\pm 1)} = J_0 + J_1 \pm iK_1 \quad (2.166)$$

$$R_2^{(\pm 1)} = J_1 + J_2 \mp i(K_1 - K_2) \quad (2.167)$$

Im extreme narrowing limit verläuft die transversale Relaxation von $\hat{T}_{1\pm 1}$ und $\hat{T}_{3\pm 1}$ ebenfalls monoexponentiell und Kohärenzen von Rang drei können nicht mehr generiert werden. Schon bei einer langsamen Molekularbewegung verläuft die Relaxation aufgrund des Beitrags von $J_0(0)$ biexponentiell und die Rang-3-Einquantenkohärenzen können dazu verwendet werden Multiquantenkohärenzen anzuregen [JWB86, PLJ86]. Die Anteile K_1 und $K_2 - K_1$ bewirken eine Verschiebung der langsam und schnell relaxierenden Komponenten gegenüber der Larmorfrequenz was zu zwei unterschiedlichen Spektrallinien führt. In der Praxis ist diese Verschiebung jedoch zu gering um die beiden Kurven sauber aufzulösen. Die Liouville-Gleichung des entkop-

pelten Tensors $\hat{T}_{2\pm 1}$ lautet:

$$\frac{d}{dt}\hat{T}_{2\pm 1} = -(J_0 + J_1 + 2J_2 \pm iK_1)\hat{T}_{2\pm 1} \quad (2.168)$$

Mit der Lösung

$$\hat{T}_{2\pm 1} \xrightarrow{R^{(1)}} \hat{T}_{2\pm 1} f_{22}^{(\pm 1)}(t) \quad (2.169)$$

und der zugehörigen Relaxationsfunktion:

$$f_{22}^{(\pm 1)}(t) = \exp(-R_3^{(\pm 1)}t) \quad (2.170)$$

$$R_3^{(0)} = J_0 + J_1 + 2J_2 \mp iK_1 \quad (2.171)$$

Die Beiträge von K_1 und K_2 führen zu einer leicht unterschiedlichen Relaxation der positiven und negativen Kohärenzen. Näherungsweise können diese Beiträge vernachlässigt werden, was zu einer Entkopplung der symmetrischen und antisymmetrischen Kombinationen führt [VdM03a]:

$$\hat{T}_{11}(s, a) \xrightarrow{R^{(1)}} \hat{T}_{11}(s, a) f_{11}^{(1)}(t) + \hat{T}_{31}(s, a) f_{31}^{(1)}(t) \quad (2.172)$$

$$\hat{T}_{31}(s, a) \xrightarrow{R^{(1)}} \hat{T}_{11}(s, a) f_{13}^{(1)}(t) + \hat{T}_{31}(s, a) f_{33}^{(1)}(t) \quad (2.173)$$

$$\hat{T}_{21}(s, a) \xrightarrow{R^{(1)}} \hat{T}_{21}(s, a) f_{22}^{(1)}(t) \quad (2.174)$$

Mit den Relaxationsfunktionen aus den Gleichungen 2.163, 2.164, 2.165 und 2.170 und den Relaxationsraten:

$$R_1^{(1)} = J_0 + J_1 \quad (2.175)$$

$$R_2^{(1)} = J_1 + J_2 \quad (2.176)$$

$$R_3^{(1)} = J_0 + J_1 + 2J_2 \quad (2.177)$$

Multiquantenrelaxationsprozesse

Die Relaxation von Doppel- und Tripelquantenkohärenzen geschieht unabhängig voneinander und ist monoexponentiell [VdM03a]. Die Zeitentwicklung der Rang-2-Doppel und Tripelquantenkohärenzen nimmt folgende Form an:

$$\hat{T}_{22}(s, a) \xrightarrow{R^{(2)}} \hat{T}_{22}(s, a) f_{22}^{(2)}(t) \quad (2.178)$$

$$\hat{T}_{32}(s, a) \xrightarrow{R^{(2)}} \hat{T}_{32}(s, a) f_{33}^{(2)}(t) \quad (2.179)$$

Die zugehörigen Relaxationsfunktionen lauten:

$$f_{22}^{(2)}(t) = \exp(-R_1^{(2)}t) \quad (2.180)$$

$$f_{33}^{(2)}(t) = \exp(-R_2^{(2)}t) \quad (2.181)$$

$$R_1^{(2)} = J_0 + 2J_1 + J_2 \quad (2.182)$$

$$R_2^{(2)} = J_0 + J_2 \quad (2.183)$$

Analog zu den Rang-2-Doppelquantenkohärenzen relaxiert die Rang-3-Tripelquantenkohärenz ebenfalls monoexponentiell mit folgender Zeitentwicklung:

$$\hat{T}_{33}(s, a) \xrightarrow{R^{(3)}} \hat{T}_{33}(s, a) f_{33}^{(3)}(t) \quad (2.184)$$

$$(2.185)$$

Mit der Relaxationsfunktion:

$$f_{33}^{(3)}(t) = \exp(-R_1^{(3)}t) \quad (2.186)$$

$$R_1^{(3)} = J_1 + J_2 \quad (2.187)$$

$$(2.188)$$

2.3.4 Thermische Relaxationsprozesse in anisotroper Umgebung

Bis jetzt wurde nur der Fall einer isotropen Umgebung behandelt. In dieser ist der Mittelwert des EFG gleich null. Biologisches Gewebe kann aber aufgrund der vielen Interaktionen mit Proteinen, denen die Ionen ausgesetzt sind, nicht als isotrope Umgebung behandelt werden. Folglich wird die quadrupolare Wechselwirkung nicht auf einer Zeitskala, die dem Inversen der Larmorfrequenz entspricht, durch die Molekularbewegung aufgehoben und das Spektrum weist, wenn auch versteckt, eine Quadrupolaufspaltung auf.

Um diesen Effekt zu berücksichtigen muss der statische quadrupolare Hamiltonoperator in der Zeitentwicklung des Dichteoperators berücksichtigt werden. In Abwesenheit eines HF-Pulses kommutiert dieser mit dem Hamiltonoperator der fluktuierenden quadrupolaren Wechselwirkung und verschwindet aus dem Relaxationssuperoperator [VdM03a]:

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -i\frac{\omega_Q}{\sqrt{6}}[T_{20}, \sigma^*] - \sum_{m=-2}^2 [T_{2m}, [T_{2m}^\dagger, \sigma^*]] (J_m(m\omega_0) + iK_m(m\omega_0)) \quad (2.189)$$

Entwickelt man nun σ^* in der Basis der irreduziblen Tensoroperatoren so sind Tensoren unterschiedlicher Ordnung immer noch entkoppelt. Die Entkopplung von Tensoren mit geradem und ungeradem Rang ist hingegen aufgehoben.

Nullquantenrelaxationsprozesse

Die korrespondierenden Operatoren für Nullquantenrelaxationsprozesse sind die Tensoroperatoren vom Rang null (die Diagonaleinträge von σ^*). In diesem Fall wird der Kommutator $[T_{20}, \sigma^*]$ gleich null und der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung 2.189 verschwindet. Somit ist Gleichung 2.189 äquivalent zu Gleichung 2.142. Die Nullquantenrelaxationsprozesse in anisotroper Umgebung sind demnach äquivalent zu denen in isotroper Umgebung.

Einquantenrelaxationsprozesse

Anders als bei Nullquantenrelaxationsprozessen hat der statische Quadrupolhamiltonoperator erheblichen Einfluss auf Einquantenrelaxationsprozesse. Im Folgenden wird die dynamische Frequenzverschiebung, die von K_1 und K_2 verursacht wird, vernachlässigt. Die zugehörige Liouville-Gleichung für Einquantenrelaxationsprozesse lautet:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \hat{T}_{11}(a, s) \\ \hat{T}_{21}(s, a) \\ \hat{T}_{31}(a, s) \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{3}{5}J_0 + J_1 + \frac{2}{5}J_2 & -i\sqrt{\frac{3}{5}}\omega_Q & \frac{\sqrt{6}}{5}(J_0 - J_2) \\ -i\sqrt{\frac{3}{5}}\omega_Q & J_0 + J_1 + 2J_2 & -i\sqrt{\frac{2}{5}}\omega_Q \\ \frac{\sqrt{6}}{5}(J_0 - J_2) & -i\sqrt{\frac{2}{5}}\omega_Q & \frac{2}{5}J_0 + J_1 + \frac{3}{5}J_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{T}_{11}(a, s) \\ \hat{T}_{21}(s, a) \\ \hat{T}_{31}(a, s) \end{pmatrix} \quad (2.190)$$

Anders als im Fall isotroper Umgebung findet nun eine Kopplung zwischen den Tensoroperatoren mit ungeradem Rang ($\hat{T}_{11}(a, s)$ und $\hat{T}_{31}(a, s)$) und geradem Rang ($\hat{T}_{21}(s, a)$) statt. Das

Differentialgleichungssystem ist analytisch lösbar und hat folgende Lösungen [DS94]:

$$\hat{T}_{11}(a, s) \xrightarrow{R^{(1)}} \hat{T}_{11}(a, s)f_{11}^{(1)}(t) + \hat{T}_{21}(s, a)f_{21}^{(1)}(t) + \hat{T}_{31}(a, s)f_{31}^{(1)}(t) \quad (2.191)$$

$$\hat{T}_{21}(s, a) \xrightarrow{R^{(1)}} \hat{T}_{11}(a, s)f_{12}^{(1)}(t) + \hat{T}_{21}(s, a)f_{22}^{(1)}(t) + \hat{T}_{31}(a, s)f_{32}^{(1)}(t) \quad (2.192)$$

$$\hat{T}_{31}(a, s) \xrightarrow{R^{(1)}} \hat{T}_{11}(a, s)f_{13}^{(1)}(t) + \hat{T}_{21}(s, a)f_{23}^{(1)}(t) + \hat{T}_{31}(a, s)f_{33}^{(1)}(t) \quad (2.193)$$

Mit den Relaxationsfunktionen:

$$f_{11}^{(1)}(t) = \frac{1}{5} \left[\frac{3}{2}(1 + \mu) \exp(-R_1^{(1)}t) + 2 \exp(-R_2^{(1)}t) + \frac{3}{2}(1 - \mu) \exp(-R_3^{(1)}t) \right] \quad (2.194)$$

$$f_{12}^{(1)}(t) = f_{21}^{(1)}(t) = \frac{i}{2} \sqrt{\frac{3}{5}} \frac{\omega_Q}{\sqrt{J_2^2 - \omega_Q^2}} \left[\exp(-R_1^{(1)}t) - \exp(-R_3^{(1)}t) \right] \quad (2.195)$$

$$f_{13}^{(1)}(t) = \frac{\sqrt{6}}{5} \left[\frac{1}{2}(1 + \mu) \exp(-R_1^{(1)}t) - \exp(-R_2^{(1)}t) + \frac{1}{2}(1 - \mu) \exp(-R_3^{(1)}t) \right] \quad (2.196)$$

$$f_{31}^{(1)}(t) = f_{13}^{(1)}(t) \quad (2.197)$$

$$f_{22}^{(1)}(t) = \frac{1}{2} \left[(1 - \mu) \exp(-R_1^{(1)}t) + (1 + \mu) \exp(-R_3^{(1)}t) \right] \quad (2.198)$$

$$f_{23}^{(1)}(t) = f_{32}^{(1)}(t) = \frac{i}{\sqrt{10}} \frac{\omega_Q}{\sqrt{J_2^2 - \omega_Q^2}} \left[\exp(-R_1^{(1)}t) - \exp(-R_3^{(1)}t) \right] \quad (2.199)$$

$$f_{33}^{(1)}(t) = \frac{1}{5} \left[(1 + \mu) \exp(-R_1^{(1)}t) + 3 \exp(-R_2^{(1)}t) + (1 - \mu) \exp(-R_3^{(1)}t) \right] \quad (2.200)$$

$$\text{mit } \mu = \frac{J_2}{\sqrt{J_2^2 - \omega_Q^2}} \quad (2.201)$$

Die Relaxationsraten für Einquantenrelaxationen lauten:

$$R_1^{(1)} = J_0 + J_1 + J_2 - \sqrt{J_2^2 - \omega_Q^2} \quad (2.202)$$

$$R_2^{(1)} = J_1 + J_2 \quad (2.203)$$

$$R_3^{(1)} = J_0 + J_1 + J_2 + \sqrt{J_2^2 - \omega_Q^2} \quad (2.204)$$

Im Falle von $\omega_Q = 0$ nehmen die Gleichungen 2.194 - 2.200 und 2.202 - 2.204 die Form für den isotropen Fall an. Werden zusätzlich die dynamischen Verschiebungen K_1 und $K_1 - K_2$ berücksichtigt, so sind die symmetrischen und antisymmetrischen Tensoroperatoren gekoppelt und die Zentralübergänge sind analog zum isotropen Fall verschoben. Im anisotropen Fall kann zwischen zwei Grenzwerten entschieden werden:

Falls $\omega_Q < J_2$ sind die Relaxationsraten rein reell und es findet trotz eines von null verschiedenen EFGs keine Linienaufspaltung statt. Das Einquantenspektrum, welches man durch die Fouriertransformation der Relaxationsfunktionen $f_{11}^{(1)}$, $f_{13}^{(1)} = f_{31}^{(1)}$ und $f_{33}^{(1)}$ erhält, setzt sich in diesem Fall immer aus drei Lorentzfunktionen mit reellen Amplituden zusammen. Die Amplituden und Linienbreiten dieser drei Peaks sind abhängig von ω_Q . In der Praxis ist die Extraktion dieser drei

Lorentzfunktionen mittels Fitverfahren jedoch sehr schwierig. Betrachtet man die Entwicklung der Rang-1- und Rang-3-Tensoroperatoren so stellt man fest, dass diese sich über den Relaxationsprozess auch in Rang-2-Tensoroperatoren entwickeln. Die zugehörigen Relaxationsfunktionen $f_{12}^{(1)} = f_{21}^{(1)}$ und $f_{32}^{(1)} = f_{23}^{(1)}$ sind immer biexponentiell, mit gleichen Amplitudenanteilen die zudem ein unterschiedliche Vorzeichen aufweisen. Diese sind wesentlich einfacher zu fitten, was die Bestimmung der Relaxationsraten erheblich erleichtert.

Im Fall von $\omega_Q > J_2$ sind die Relaxationsraten in den Gleichungen 2.202 und 2.204 komplex und die Satellitenübergänge sind um den Wert $\sqrt{\omega_Q^2 - J_2^2}$ gegenüber der zentralen Resonanz verschoben. Werden zusätzlich die dynamischen Verschiebungen berücksichtigt, so ergibt sich ein Wert von $\sqrt{\omega_Q^2 - J_2^2 - 2K_1 + K_2}$ [VdM03a]. Das aufgenommene Spektrum ist nun asymmetrisch und die Linienbreiten sind unabhängig von ω_Q . Die Satellitenübergänge in den Fouriertransformierten der Relaxationsfunktionen $f_{11}^{(1)}$, $f_{13}^{(1)} = f_{31}^{(1)}$ und $f_{33}^{(1)}$ weisen komplexe und symmetrisch phasenverschobene Amplituden auf. Bei einem kleinen Wert von ω_Q ist der experimentelle Nachweis dieser Aufspaltung schwierig. In diesem Fall werden ebenfalls Rang-2-Kohärenzen ausgebildet die sich für eine Analyse dieser "verborgenen" quadrupolaren Aufspaltung eignen. Für sehr große Werte von ω_Q ($\omega_Q \gg J_2$) überlappen die Satellitenübergänge nicht mehr mit der Hauptresonanz. Näherungsweise lauten die Relaxationsfunktion dann [VdM89]:

$$f_{11}^{(1)}(t) = \frac{1}{5} \left[\frac{3}{2} \exp(-R_s^{(1)} - i\omega_Q t) + 2 \exp(-R_c^{(1)} t) + \frac{3}{2} \exp(-(R_s^{(1)} + i\omega_Q) t) \right] \quad (2.205)$$

$$f_{12}^{(1)}(t) = f_{21}^{(1)}(t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{5}} \left[\exp(-(R_s^{(1)} - i\omega_Q) t) - \exp(-(R_s^{(1)} + i\omega_Q) t) \right] \quad (2.206)$$

$$f_{13}^{(1)}(t) = f_{31}^{(1)}(t) = \frac{\sqrt{6}}{5} \left[\frac{1}{2} \exp(-(R_s^{(1)} - i\omega_Q) t) - \exp(-R_c^{(1)} t) + \frac{1}{2} \exp(-(R_s^{(1)} + i\omega_Q) t) \right]_{\omega_Q \gg J_2} \quad (2.207)$$

$$f_{22}^{(1)}(t) = \frac{1}{2} \left[\exp(-(R_s^{(1)} - i\omega_Q) t) + \exp(-(R_s^{(1)} + i\omega_Q) t) \right] \quad (2.208)$$

$$f_{23}^{(1)}(t) = f_{32}^{(1)}(t) = \frac{1}{\sqrt{10}} \left[\exp(-(R_s^{(1)} - i\omega_Q) t) - \exp(-(R_s^{(1)} + i\omega_Q) t) \right] \quad (2.209)$$

$$f_{33}^{(1)}(t) = \frac{1}{5} \left[\exp(-(R_s^{(1)} - i\omega_Q) t) + 3 \exp(-R_c^{(1)} t) + \exp(-(R_s^{(1)} + i\omega_Q) t) \right] \quad (2.210)$$

Wobei R_c und R_s die Relaxationsraten für die zentrale Resonanz und die Satellitenübergänge sind. Diese setzen sich wie folgt zusammen:

$$R_s^{(1)} = J_0 + J_1 + J_2 \quad (2.211)$$

$$R_c^{(1)} = J_1 + J_2 \quad (2.212)$$

In dem gerade behandelten Fall sind die Satellitenresonanzen entweder in Phase (vgl. Gleichungen 2.205 und 2.210) oder entgegen der Phase (vgl. Gleichung 2.207) der zentralen Resonanz. Die Relaxationsrate der Satellitenübergänge unterscheidet sich von der schnell zerfallenden Relaxationsrate der Transversalrelaxation im isotropen Fall. Ein weiterer Unterschied zum isotropen Fall ist die eventuelle Verbreiterung der Satellitenresonanzen durch eine inhomogene Verteilung

der quadrupolaren Wechselwirkung in der Probe.

Multiquantenrelaxationsprozesse

Durch das vorhandene statische Quadrupolmoment sind, im Gegensatz zum isotropen Fall, die Rang-2- und Rang-3-Doppelquantenkohärenzen miteinander gekoppelt. Die Liouville-Gleichung lautet in diesem Fall:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \hat{T}_{22}(s, a) \\ \hat{T}_{32}(a, s) \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} J_0 + 2J_1 + J_2 & -i\omega_Q \\ -i\omega_Q & J_0 + J_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{T}_{22}(s, a) \\ \hat{T}_{32}(a, s) \end{pmatrix} \quad (2.213)$$

Mit der Lösung:

$$\hat{T}_{22}(s, a) \xrightarrow{R^{(2)}} \hat{T}_{22}(s, a)f_{22}^{(2)}(t) + \hat{T}_{32}(a, s)f_{32}^{(2)}(t) \quad (2.214)$$

$$\hat{T}_{32}(a, s) \xrightarrow{R^{(2)}} \hat{T}_{22}(s, a)f_{23}^{(2)}(t) + \hat{T}_{32}(a, s)f_{33}^{(2)}(t) \quad (2.215)$$

Die Relaxationsfunktionen nehmen folgende Form an:

$$f_{22}^{(2)}(t) = \frac{1}{2} \left[1 + \beta \exp(-R_1^{(2)}t) + (1 - \beta \exp(-R_2^{(2)}t)) \right] \quad (2.216)$$

$$f_{23}^{(2)}(t) = f_{32}^{(2)}(t) = -\frac{i}{2} \frac{\omega_Q}{\sqrt{J_1^2 - \omega_Q^2}} \left[\exp(-R_1^{(2)}t) - \exp(-R_2^{(2)}t) \right] \quad (2.217)$$

$$f_{33}^{(2)}(t) = \frac{1}{2} \left[(1 - \beta) \exp(-R_1^{(2)}t) + (1 + \beta) \exp(-R_2^{(2)}t) \right] \quad (2.218)$$

$$\text{mit } \beta = \frac{J_1}{\sqrt{J_1^2 - \omega_Q^2}} \quad (2.219)$$

Die zugehörigen Relaxationsraten setzen sich wie folgt zusammen:

$$R_1^{(2)} = J_0 + J_1 + J_2 + \sqrt{J_1^2 - \omega_Q^2} \quad (2.220)$$

$$R_2^{(2)} = J_0 + J_1 + J_2 - \sqrt{J_1^2 - \omega_Q^2} \quad (2.221)$$

Genau wie im Fall der Singlequantenrelaxation können hier zwei Grenzfälle unterschieden werden.

Im Fall von $\omega_Q < J_1$ sind die Relaxationsraten reell, das Spektrum setzt sich aus der Superposition von zwei Lorentzkurven zusammen und eine Linienaufspaltung kann nicht beobachtet werden. Falls $\omega_Q > J_1$, so sind die Relaxationsraten komplex, die Satellitenübergänge weisen eine Frequenzverschiebung bezüglich der Larmorfrequenz in der Größenordnung von $\pm \sqrt{\omega_Q^2 - J_1^2}$ auf und sind gegeneinander phasenverschoben.

Die Relaxation von Tripelquantenkohärenzen wird durch die Anwesenheit eines statischen Quadrupolmoments nicht beeinflusst und folgt Gleichung 2.186 [VdM03a].

2.3.5 Spektraltypen und Relaxation im Einkompartiment-Modell

Spektraltypen

Für isolierte Spin-3/2-Systeme können, aufgrund der thermischen Molekularbewegung und der daraus folgenden Modulation durch zeitlich fluktuierende elektrische Feldgradienten, vier verschiedene Spektraltypen für Einquantenübergänge beobachtet werden. Zur Unterscheidung der verschiedenen Spektraltypen bedient man sich als Maß für die Fluktuationen des elektrischen Feldgradienten der Korrelationszeit τ_c . Es werden folgende Regime unterschieden:

Typ-d-Spektrum: $\langle \omega_Q \rangle = 0$ und $\omega_0 \tau_c \ll 1$ (z.B. NaCl in H₂O)

Typ-c-Spektrum: $\omega_Q \tau_c \ll 1$ und $\omega_0 \tau_c > 1$ (z.B. bei eingeschränkter Bewegungsfreiheit der Natriumionen durch die Interaktion mit Proteinen)

Typ-b-Spektrum: $\omega_Q \tau_c \gg 1$ und $\omega_0 \tau_c \gg 1$ und bei zufälliger Verteilung der Orientierungen des EFG-Tensors (z.B. Puder)

Typ-a-Spektrum: $\omega_Q \tau_c \gg 1$ und $\omega_0 \tau_c \gg 1$ und bei makroskopischer Anisotropie der Probe (z.B. Ein- und Flüssigkristalle)

In biologischem Gewebe kommen nur Spektren vom Typ d, c und b vor. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, spielen in dieser Arbeit ausschließlich mono- und biexponentielle Null- und Einquantenrelaxationsprozesse eine Rolle.

Relaxation im Einkompartiment-Modell

Die Grundannahme im Einkompartiment-Modell ist, dass das zu messende Spinsystem nur aus einem Kompartiment besteht und somit auch nur eine einzige Korrelationszeit τ_c vorhanden ist. Im Folgenden wird ausschließlich von einer monoexponentiellen Korrelationsfunktion ausgegangen

Die Relaxationsraten der Nullquantenrelaxation lauteten nach den Gleichungen 2.153, 2.154 und unter Verwendung der spektralen Dichte 2.145:

$$R_1^{(0)} = 2J_1 = \frac{(2\pi)^2}{10} \frac{\chi^2 \tau_c}{1+x} \quad (2.222)$$

$$R_2^{(0)} = 2J_2 = \frac{(2\pi)^2}{10} \frac{\chi^2 \tau_c}{1+4x} \quad (2.223)$$

$$\text{mit } x = (\omega_0 \tau_c)^2$$

Unter Zuhilfenahme der Gleichungen 2.222 und 2.223 können die Konstanten τ_c und χ bestimmt werden. Zunächst wird das Verhältnis der beiden Relaxationsraten bestimmt:

$$a_0 = \frac{R_1^{(0)}}{R_2^{(0)}} = \frac{J_1}{J_2} = \frac{1+4x}{1+x} \quad (2.224)$$

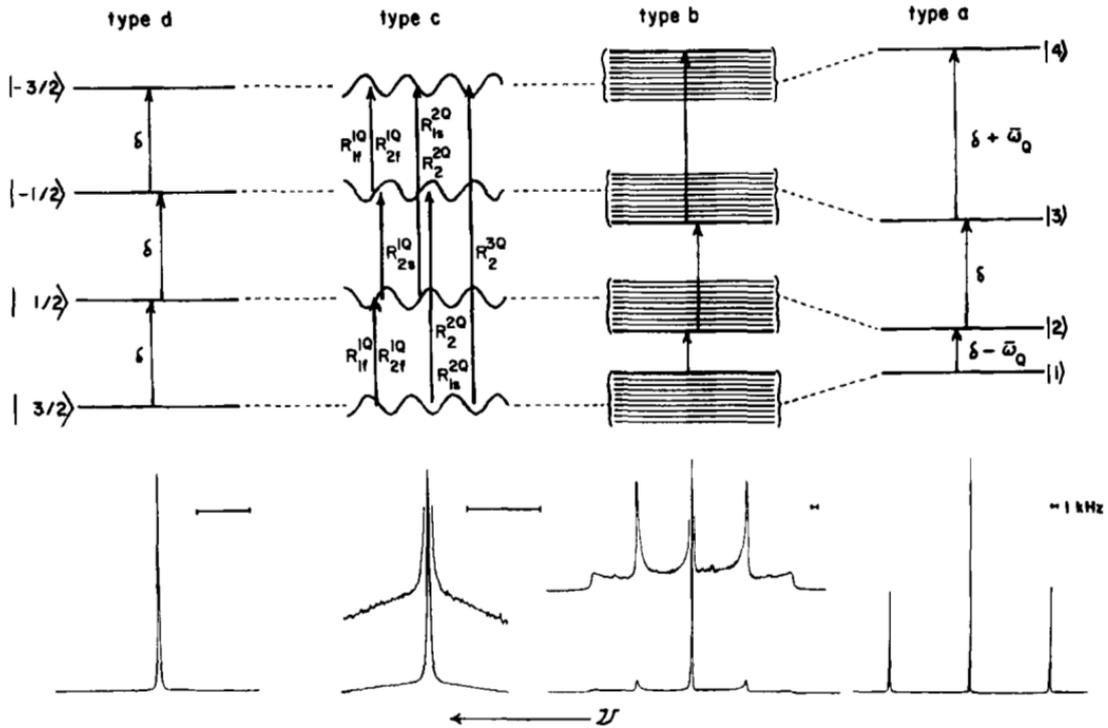


Abbildung 2.12: Die vier unterschiedlichen Spektraltypen für Einquantenübergänge im Fall von ^{23}Na . Das Typ-d-Spektrum stammt von NaCl in H_2O . Bei Typ-c herrscht eine hohe Konzentration an Gramazidin welches in Mizellen eingebracht wurde. Das Typ-b-Spektrum wurde mit ^{23}Na in wässriger Suspension und orientierten Dodezylsulfatmizellen generiert. Beim Typ-a-Spektrum lagen die Dodezylsulfatmizellen in geordneter Form vor. Abbildung gemäß [RSJ91]

Für $\tau_c \rightarrow \infty$ findet man für a_0 die obere Schranke:

$$\lim_{\tau_c \rightarrow \infty} a_0 = 4 \quad (2.225)$$

Als untere Schranke durch $R_1^{(0)} > R_2^{(0)}$ definiert. Durch Umformen von Gleichung 2.224 findet sich für τ_c :

$$\tau_c = \frac{1}{\omega_0} \sqrt{\frac{1 - a_0}{a_0 - 4}} \quad (2.226)$$

Das Verhalten von τ_c in Abhängigkeit von a_0 ist links in Abbildung 2.13 für die Feldstärken 9,4 T und 21,1 T simuliert. Man sieht, dass τ_c bei niedrigerem Feld für alle Kerne größer ist als bei hohem Feld. Bei gleichen Werten von a_0 steigt τ_c mit der Kernmasse an.

Um die Wechselwirkungskonstante χ zu bestimmen wird zunächst die Differenz aus den Relaxationsraten gebildet:

$$b_0 = R_1^{(0)} - R_2^{(0)} = 2(J_1 - J_2) = \frac{(2\pi)^2}{10} \chi^2 \tau_c \frac{3x}{4x^2 + 5x + 1} \quad (2.227)$$

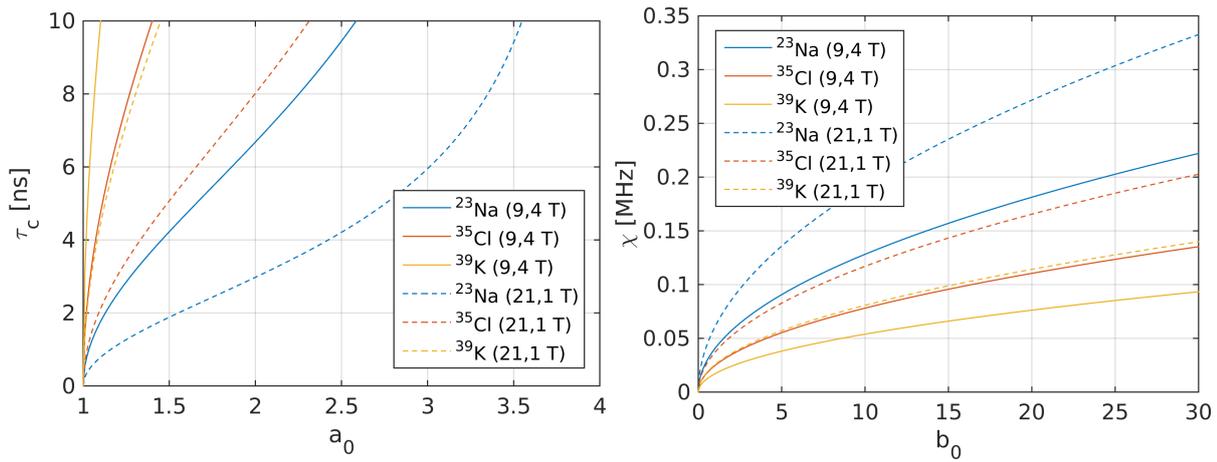


Abbildung 2.13: Abhängigkeit von τ_c und χ von beiden Nullquantenrelaxationsraten. Links: τ_c in einem Bereich von 0 bis 10 ns. Bei niedrigerem Feld ist der Anstieg von τ_c mit dem Verhältnis a_0 für jeden Kern geringer. χ nimmt mit b_0 und der Magnetfeldstärke zu. Für die Simulation $a_0 = 1,1$ gesetzt.

Damit ergibt sich für χ :

$$\chi = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5b_0(4x^2 + 5x + 1)}{6\tau_c x}} \quad (2.228)$$

Um für jeden Kern das Verhalten von χ in Abhängigkeit von b_0 zu simulieren, wird $a_0 = 1,1$ gesetzt und τ_c nach Gleichung 2.226 berechnet. Das Ergebnis der Simulation ist in Abbildung 2.13 zu sehen. Man kann eine deutliche Zunahme von χ mit b_0 sehen. Wird bei höherem Feld gemessen, so erreicht χ höhere Werte als bei niedrigerem Feld. Weiter kann man eine klare Abnahme von χ mit der Kernmasse erkennen.

Für biexponentielle Einquantenrelaxationen kann analog vorgegangen werden. Nach den Gleichungen 2.166 und 2.167:

$$R_1^{(1)} = J_0 + J_1 = \frac{(2\pi)^2}{20} \chi^2 \tau_c \left(1 + \frac{1}{x}\right) \quad (2.229)$$

$$R_2^{(1)} = J_1 + J_2 = \frac{(2\pi)^2}{20} \chi^2 \tau_c \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{4x}\right) \quad (2.230)$$

$$\text{mit } x = (\omega_0 \tau_c)^2$$

Demnach lautet das Verhältnis der beiden Relaxationsraten:

$$a_1 = \frac{R_1^{(1)}}{R_2^{(1)}} = \frac{J_0 + J_1}{J_1 + J_2} = \frac{(2+x)(1+4x)}{2+5x} \quad (2.231)$$

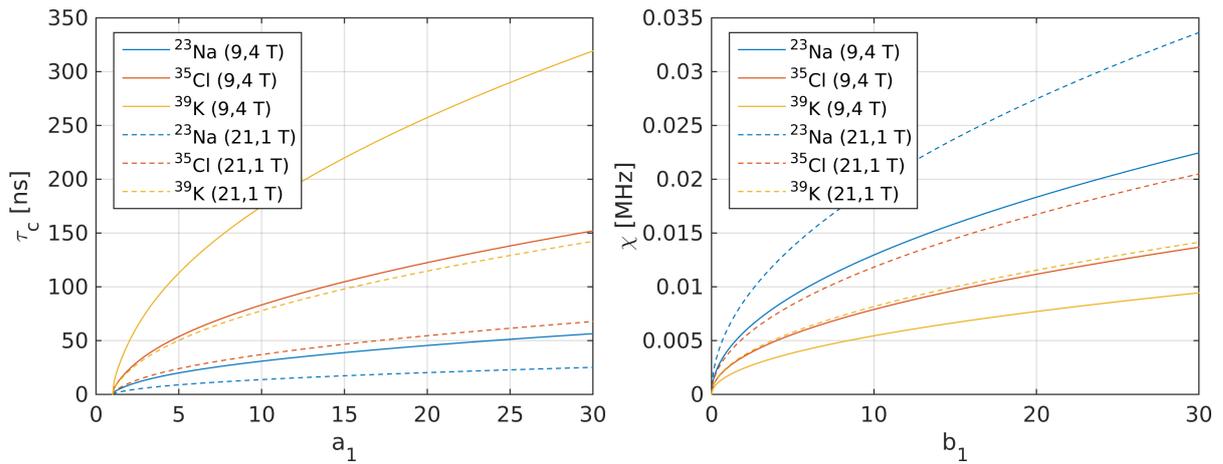


Abbildung 2.14: Abhängigkeit von τ_c und χ von beiden Einquantenrelaxationsraten. Links: τ_c für die Werte von a_1 in einem Bereich von 1 bis 40. τ_c nimmt mit a_1 zu, wobei bei niedrigerem Feld die Werte für alle Kerne höher sind. Bei schwereren Kernen weist τ_c ebenfalls höhere Werte auf als bei leichteren. Rechts: χ in Abhängigkeit von b_1 . Nimmt das Verhältnis b_1 zu, so nimmt auch χ größere Werte an. Eine höhere Feldstärke hat ebenfalls höhere Werte für χ zur Folge. Im Gegensatz zu τ_c nimmt χ für schwerere Kerne ab.

Daraus ergibt sich für τ_c :

$$\tau_c = \frac{1}{\omega_0} \sqrt{\frac{-9 + 5a_1 \pm \sqrt{25a_1^2 - 58a_1 + 49}}{8}} \quad (2.232)$$

Mit diesem Ausdruck kann das Verhalten von τ_c in Abhängigkeit von a_1 simuliert werden, was in Abbildung 2.14 zu sehen ist. Wie man der Abbildung entnehmen kann, nehmen bei steigenden Werten von a_1 die Werte für alle Kerne zu. Eine höhere Kernmasse hat ebenfalls eine Zunahme von τ_c zur Folge. Wird die Feldstärke erhöht, nimmt τ_c niedriger Werte an.

Um einen Ausdruck für die Wechselwirkungskonstante χ zu bestimmen wird zunächst wieder die Differenz aus den Relaxationsraten gebildet:

$$b_1 = R_1^{(1)} - R_2^{(1)} = (J_0 - J_2) = \frac{4(\pi)^2}{5} \chi^2 \tau_c \frac{x}{1 + 4x} \quad (2.233)$$

Umstellen nach χ liefert den folgenden Ausdruck:

$$\chi = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{5b_1(1 + 4x)}{\tau_c x}} \quad (2.234)$$

Der Verlauf von χ in Abhängigkeit von b_1 lässt sich für jeden Kern simulieren indem ein fester Wert für das Verhältnis a_1 gewählt wird. Für den Fall $a_1 = 10$ ist dies rechts in Abbildung 2.14 zu sehen. Aus der Abbildung geht eine klare Zunahme von χ mit dem Differenzparameter b_1 hervor. Bei höheren Feldstärken zeigt χ ebenfalls eine Zunahme. Die Kernmasse hat einen reduzierenden Effekt und χ weist bei schwereren Kernen kleinere Werte auf.

Umgekehrt lassen sich die Relaxationsraten mit den Verhältnissen $a_{0,1}$ und den Differenzpara-

metern $b_{0,1}$ ausdrücken. Für die Nullquantenrelaxationsraten folgt:

$$R_1^{(0)} = \frac{a_0 b_0}{a_0 - 1} \quad (2.235)$$

$$R_2^{(0)} = \frac{b_0}{a_0 - 1} \quad (2.236)$$

Die Einquantenrelaxationsraten lassen sich ausdrücken durch:

$$R_1^{(1)} = \frac{a_1 b_1}{a_1 - 1} \quad (2.237)$$

$$R_2^{(1)} = \frac{b_1}{a_1 - 1} \quad (2.238)$$

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden ausschließlich die Kehrwerte der Relaxationsraten (die Relaxationszeiten) zur Beschreibung von Relaxationsprozessen verwendet. Demnach ergeben sich für Null- und Einquantenrelaxationsprozesse jeweils eine kurze (oder auch schnelle) und eine lange (langsame) Relaxationszeit. Für die Nullquantenrelaxationsprozesse folgt:

$$T_{1s} = \frac{1}{R_1^{(0)}} = \frac{a_0 - 1}{a_0 b_0} \quad (\text{schnelle Komponente}) \quad (2.239)$$

$$T_{1l} = \frac{1}{R_2^{(0)}} = \frac{a_0 - 1}{b_0} \quad (\text{langsame Komponente}) \quad (2.240)$$

$$(2.241)$$

Für Einquantenrelaxationsprozesse gilt analog:

$$T_{2s,sq} = \frac{1}{R_1^{(1)}} = \frac{a_1 - 1}{a_1 b_1} \quad (\text{schnelle Komponente}) \quad (2.242)$$

$$T_{2l,sq} = \frac{1}{R_2^{(1)}} = \frac{a_1 - 1}{b_1} \quad (\text{langsame Komponente}) \quad (2.243)$$

Die Zusätze sq bei den T_2 -Zeiten beziehen sich auf die Singlequantenrelaxation. Da in dieser Arbeit im Falle von T_1 nur Singlequantenrelaxationsprozesse betrachtet werden, wird in diesem Fall auf die spezielle Kennzeichnung verzichtet.

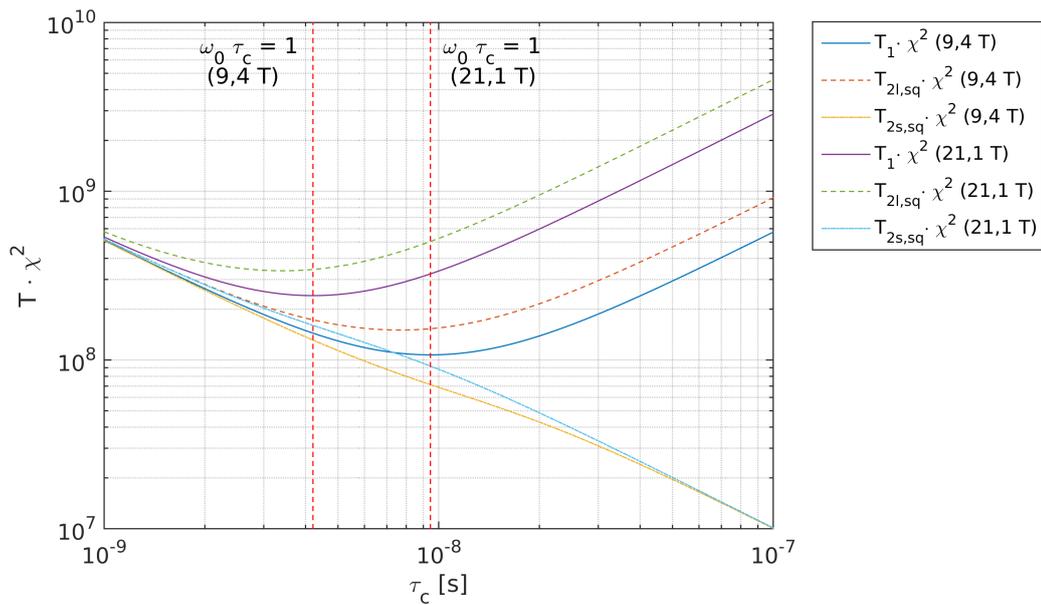


Abbildung 2.15: Abhängigkeit des Produkts aus Relaxationszeiten und χ von τ_c . Mit zunehmender Korrelationszeit nehmen die beiden schnellen Komponenten kontinuierlich ab. Alle anderen Relaxationszeiten nehmen erst ab und dann wieder stark zu. Alle Werte beziehen sich auf ^{23}Na .

Wird ein NMR-Experiment durchgeführt, so können einerseits τ_c und χ aus den ermittelten Relaxationszeiten bestimmt werden. Ist τ_c schon vor dem Experiment bekannt, so will man seine Parameter optimal wählen um z. B. eine adäquate Repetitionszeit einzustellen. In letzterem Fall ist die Abhängigkeit der Relaxationszeiten von τ_c von großem Interesse. Abbildung 2.15 zeigt die Abhängigkeit des Produkts aus Relaxationszeiten und Wechselwirkungskonstante χ von τ_c am Beispiel von ^{23}Na . Die roten, gestrichelten Linien Markieren die Position von $\omega_0\tau_c = 1$ bei 9,4 und 21,1 T. Wie man sieht nehmen die schnellen Komponenten kontinuierlich mit steigendem τ_c ab. Alle anderen Komponenten nehmen erst ab, vergrößern sich aber wieder mit steigendem τ_c .

2.4 Theoretische Behandlung der verwendeten Pulssequenzen

Dieser Abschnitt befasst sich mit der theoretischen Beschreibung der Verwendeten Pulssequenzen. Es wird insbesondere auf das Verhalten des Spin-3/2-Systems nach der HF-Anregung und während der Relaxation eingegangen. Die Anwendung der beschriebenen Sequenzen ist in Abschnitt 3.5 zu finden.

2.4.1 Inversion-Recovery-Sequenz

Die Messung der longitudinalen Relaxation lässt sich sehr einfach mit der *Inversion-Recovery-Sequenz* verwirklichen. Zu Beginn der Sequenz wird ein nicht selektiver 180° -Puls appliziert. Nach diesem Puls ($t = 0$) befindet sich das System im Zustand:

$$\Delta\sigma^*(t = 0) = -2I_z = -\frac{2}{\sqrt{5}}\hat{T}_{10} \quad (2.244)$$

Anschließend relaxiert der Dichteoperator gemäß Gleichung 2.148 entgegen dem Ausgangszustand des thermischen Gleichgewichts. Durch die Addition des Gleichgewichtswertes des Dichteoperators lässt sich dieser als Funktion der Evolutionszeit t_1 darzustellen:

$$\sigma^*(t_1) = \Delta\sigma^*(t_1) + I_z = \sqrt{5} \left[\hat{T}_{10}(1 - 2f_{11}^{(0)}(t_1) - 2\hat{T}_{30}f_{31}^{(0)}(t_1)) \right] \quad (2.245)$$

Nach einer teilweisen Relaxation kann ein 90° -Auslesepuls in y-Richtung angewendet werden. Mit Zuhilfenahme von Tabelle A ergibt sich, dass sich der Dichteoperator aus Ein- und Tripelquantenkohärenzen zusammensetzt:

$$\sigma^*(t_1) = \sigma^*(t_1, p = 1) + \sigma^*(t_1, p = 3) \quad (2.246)$$

$$\sigma^*(t_1, p = 1) = \sqrt{5} \left[\hat{T}_{11}(a)(1 - 2f_{11}^{(0)}(t_1)) + \sqrt{\frac{3}{2}}\hat{T}_{31}(a)f_{31}^{(0)}(t_1) \right] \quad (2.247)$$

$$\sigma^*(t_1, p = 3) = -\frac{5}{\sqrt{2}}\hat{T}_{33}(a)f_{31}^{(0)}(t_1) \quad (2.248)$$

Wird das Signal direkt unter detektiert, so ist dieses direkt proportional zu dem Beitrag der Einquantenkohärenzen und lässt sich wie folgt beschreiben:

$$S(t_1, t_2) = (1 - 2f_{11}^{(0)}(t_1))f_{11}^{(1)}(t_2) + \sqrt{\frac{3}{2}}f_{31}^{(0)}(t_1)f_{13}^{(1)}(t_2) \quad (2.249)$$

Während der Datenakquisition gehen die Rang-3-Einquantenkohärenzen in observierbare Magnetisierung über. Dieser Anteil geht jedoch gegen null, wenn das Signal direkt nach dem Auslesepuls aufgenommen wird, t_2 also minimiert wird. Weitere Möglichkeiten den Anteil der Rang-3-Einquantenkohärenzen zu minimieren sind die Integration des gesamten Spektrums nach der Datenaufnahme, die Verwendung des Maximums des Absolutbetrags des Realteils des gewonnenen Spektrums oder die Verringerung des Flipwinkels des Auslesepulses auf einen Wert von $\arccos(\sqrt{1/5}) = 63,4^\circ$. Dies hat die Unterdrückung der Entwicklung von \hat{T}_{30} in $\hat{T}_{31}(a)$ zur Folge

[EW88]. In dieser Arbeit wurde die Datenaufnahme immer direkt nach dem Auslesepuls gestartet. Dies hat zur Folge, dass der FID noch Anteile des HF-Pulses enthalten kann. Um diesen Anteil in der Auswertung zu minimieren und das SNR zu maximieren wurden die Spektren Phasen- und Frequenzkorrigiert (vgl. [dG07]) und der Wert bei der Resonanzfrequenz ω_0 des Realteils verwendet. Gleichung 2.249 wird somit zu:

$$S(t_1) = 1 - 2 \exp\left(-R^{(0)}t_1\right) \quad (2.250)$$

2.4.2 Spin-Echo-Sequenz

Langsame Veränderungen im Spin-3/2-System können mittels Observierung der spektralen Dichte bei ω_0 nachverfolgt werden. Hierzu wird ein *Spin-Echo-Experiment* verwendet bei dem nach einem initialen 90° -Puls und nach einer Evolutionszeit t_1 ein 180° -Puls in x-Richtung angewendet wird. Nach dem ersten 90° -Puls befindet sich der Dichteoperator in folgendem Zustand [VdM03a]:

$$\sigma^*(t_1) = \sqrt{5} \left[\hat{T}_{11}(a)f_{11}^{(1)}(t_1) + \hat{T}_{21}(s)f_{21}^{(1)}(t_1) + \hat{T}_{31}(a)f_{31}^{(1)}(t_1) \right] \quad (2.251)$$

Die Anwendung des Inversionspulses hat keinen Einfluss auf die Kombinationen der Tensoren, invertiert jedoch die Kohärenzordnungen [VdM03a]. Wird das Signal direkt akquiriert lässt enthält die Signalgleichung nur die Komponente der Einquantenkohärenzen:

$$s(t_1) = f_{11}^{(1)}(t_1) \quad (2.252)$$

Wie bei der Inversion-Recovery-Sequenz wurden die Spektren Phasen- und Frequenzkorrigiert und die Werte bei ω_0 für die Auswertung der T_2 -Kurven verwendet.

2.4.3 Tripelquantengefilterte (TQF-) Sequenz

Die tripelquantengefilterte Sequenz besteht in der Regel aus drei 90° -Pulsen. Der erste 90° -Anregungspuls wird mit der Phase ϕ angewendet. Nach der Hälfte der Evolutionszeit t_1 kann, um \mathbf{B}_0 -Inhomogenitäten zu korrigieren, ein zusätzlicher 180° -Inversionspuls angewendet werden. Wie bereits in Abschnitt 2.4.1 angesprochen beeinflusst dieser die Tensorkombinationen nicht und invertiert lediglich die Kohärenzordnungen. Nach der Evolutionszeit wird ein zweiter 90° -Puls mit Phase $\phi + \phi'$ angewendet. Schließlich wird nach Verstreichen der Mischzeit t_m ein 90° -Auslesepuls mit Phase 0° angewendet und das Signal im Zeitintervall t_2 aufgezeichnet. Bei dieser Sequenz liegen die Evolutions- und Mischzeiten im Milli- bzw Mikrosekundenbereich. Die Phase ϕ des zweiten Pulses wird mittels eines sechsstufigen Phasenzyklus mit den Werten 30° , 90° , 150° , 210° , 270° und 330° variiert, wobei die Phase des Receivers zwischen den einzelnen Aufnahmen abwechselnd auf die Werte 0° und 180° gesetzt wird und $\phi' = 90^\circ$ ist. Die Phasen der einzelnen Signalanteile nach jedem Schritt im Phasenzyklus sind in Tabelle 2.2 aufgetragen. Durch Aufaddieren der Signale eines jeden Schritts im Phasenzyklus heben sich die Anteile der Ein- und Doppelquantenkohärenzen auf. Das TQF-Signal kann anschließend durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$s(t_1, t_2, p = 3) = \frac{15}{16} f_{31}^{(1)}(t_1) f_{13}^{(1)}(t_2) \quad (2.253)$$

Die zeitliche Entwicklung während t_m wurde in Gleichung 2.253 vernachlässigt. Mit der TQF-Sequenz lässt sich ab $\omega_0 \tau_c \gtrsim 1$ eine gute Signalintensität erzielen. Im Fall von $\omega_0 \tau_c \ll 1$ nähert sich die Signalintensität null an. Somit ist die Sequenz selektiv für Kerne die eine langsame Molekularbewegung aufweisen. Ein Nachteil ist allerdings die Unabhängigkeit der Signalintensität von der Anwesenheit eines statischen Quadrupolmoments. Erst wenn die Quadrupolaufspaltung die Linienbreite übersteigt werden die Satellitenübergänge, die dann gegenphasig zur Zentralresonanz sind, im Spektrum sichtbar. Die Selektivität gegenüber Kernen mit langsamer Molekularbewegung wird aber im Fall einer sehr großen quadrupolaren Wechselwirkung aufgehoben [VdM03a].

Einquantenkohärenzen	Doppelquantenkohärenzen	Tripelquantenkohärenzen
30°	150°	270°
90°	90°	270°
150°	30°	270°
210°	330°	270°
270°	270°	270°
330°	210°	270°

Tabelle 2.2: Signalphasen der Verschiedenen Quantenübergänge bei der TQF-Sequenz

2.4.4 Tripelquantengefilterte Sequenz mit zeitproportionalem Phaseninkrement (TQTPPI-Sequenz)

Wie die TQF-Sequenz besteht auch die TQTPPI-Sequenz aus drei aufeinanderfolgenden 90° -Pulsen und einem Phasenzyklus bei dem der erste Puls die Phase Φ und der zweite Puls die Phase $\Phi + \Phi'$ trägt. Bei dieser Sequenz wird allerdings die Evolutionszeit t_1 nach jedem Schritt im Phasenzyklus um die Schrittweite $\Delta\tau_{Evo}$ erhöht. Dabei ergibt sich bei einer Anzahl von n_{ps} Phasenschritten und n_{pz} Phasenzyklen eine Samplingzeit T von $T = n_{ps} \cdot n_{pz} \cdot \Delta\tau_{Evo} = n \Delta\tau_{Evo}$. In der Literatur findet man für dieses Vorgehen auch die Bezeichnung *multiple-pulse quadrupolar echoes* [VdM03b].

Um die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators korrekt beschreiben zu können, ist es hilfreich den Hamiltonoperator aus Gleichung 2.118 in ein Koordinatensystem zu transformieren in dem das gepulste HF-Feld verschwindet. Im Fall einer verschwindenden statischen Quadrupolwechselwirkung kann dies durch die Transformation in das sogenannte *RTTF- (rotated tilted toggling frame)* System erreicht werden [VdM03b]. Alle Operatoren diesem System sind mit $**$ gekennzeichnet und der Hamiltonoperator H_{QF}^* nimmt für Pulse mit einem Flipwinkel von $\pi/2$ folgende Gestalt an:

$$H_{QF}^{**} = C_Q \sum_{m,k=-2}^2 (-1)^m T_{2k} D_{km}^{(2)} \left(- \int_0^t \omega_1(t') dt', -\frac{\pi}{2}, -\omega_0 t \right) F_{2-m}(t) \quad (2.254)$$

Dabei $D_{km}^{(2)}$ ist ein Element der Wigner-Transformationsmatrix und die zeitabhängige Frequenz ist periodisch in der Evolutionszeit t_1 ($\omega_1(t) = \omega_1(nt_1 + t_0)$). Die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators σ im RTTF-System ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\frac{d\sigma^{**}}{dt} = - \sum_{m=-2}^2 [T_{2m}, [T_{2m}^\dagger, \sigma^{**}]] \sum_{k=-2}^2 \left[d_{mk}^{(2)} \left(-\frac{\pi}{2} \right) \right]^2 J_{mk}(t_1, k\omega_0) \quad (2.255)$$

Mit der über t_1 gemittelten Spektraldichte:

$$J_{mk}(t_1, k\omega_0) = \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} \Re \int_0^\infty \langle F_{2k}^*(t) F_{2k}(t - \tau) \rangle \times \exp \left(i \left(m \int_{t_0-\tau}^{t_0} \omega_1(t') dt' + k\omega_0 \tau \right) \right) d\tau dt_0 \quad (2.256)$$

Der Imaginärteil in Gleichung 2.256 kann vernachlässigt werden [VdM03b]. Im Normalfall gilt für das Integral über ω_1 :

$$m \frac{1}{\tau} \int_{t_0-\tau}^{t_0} \omega_1(t') dt' \ll k\omega_0 \quad k \neq 0 \quad (2.257)$$

Somit kann das Integral über ω_1 für $k \neq 0$ vernachlässigt werden. Die einzig relevante Spektraldichte ist somit J_{20} . Unter Verwendung einer monoexponentiellen Korrelationsfunktion lautet

J_{20} nach [VdM03b]:

$$\begin{aligned}
 J_{20}(t_1) &= \frac{(2\pi^2)}{20} \chi^2 \tau_c \left(1 - \frac{\tau_p}{t_1} \left(\frac{(\pi\tau_c/\tau_p)^2}{1 + (\pi\tau_c/\tau_p)^2} \right) \right) \\
 &\quad - \frac{(2\pi^2)}{20} \chi^2 \tau_c \left(\tanh\left(\frac{t_1}{2\tau_c}\right) + \frac{\sinh((t_1 - 2\tau_p)/2\tau_c)}{\cosh(t_1/2\tau_c)} \right) \\
 &\quad \times \left(1 - \frac{2}{1 + (\pi\tau_c/\tau_p)^2} + \frac{1 - (\pi\tau_c/\tau_p)^2}{(1 + (\pi\tau_c/\tau_p)^2)^2} \right) \quad (2.258)
 \end{aligned}$$

Die Variable τ_p steht hierbei für die Pulsdauer. Nun Lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden: Für eine unendlich kurze Pulsdauer (δ -Pulse) strebt der Ausdruck $\tau_p/t_1 \rightarrow 0$ und $J_{20}(t_1)$ wird zu:

$$J_{20}(t_1) = \frac{(2\pi^2)}{20} \chi^2 \tau_c \left(1 - \frac{2\tau_c}{t_1} \tanh\left(\frac{t_1}{2\tau_c}\right) \right) \quad (2.259)$$

Wird der Abstand zwischen den Pulsen verringert ($t_1 \rightarrow \tau_p$) so folgt $\tau_p/t_1 \rightarrow 1$ und $J_{20}(t_1)$ wird zu:

$$\begin{aligned}
 J_{20}(t_1 = \tau_p) &= \frac{(2\pi^2)}{20} \chi^2 \tau_c \frac{1}{1(\pi\tau_c/t_1)} = J_{20}(2\omega_1) \quad (2.260) \\
 \text{mit } \omega_1 &= \frac{\pi}{2t_1}
 \end{aligned}$$

Da J_{20} nun bekannt ist, kann die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators in isotroper Umgebung Analogie zu Abschnitt 2.3.3 vorgenommen werden. Das TQTPPI-Signal lässt sich durch folgende Gleichungen für den Single- und Tripelquantenanteil beschreiben:

$$s(t_n, t_2, p = 1) = f_{11}^{(get)}(t_n) f_{11}^{(1)}(t_2) + \frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{2}} f_{31}^{(get)}(t_n) f_{13}^{(1)}(t_2) \quad (2.261)$$

$$s(t_n, t_2, p = 3) = \frac{5}{8} \sqrt{\frac{3}{2}} f_{31}^{(get)}(t_n) f_{13}^{(1)}(t_2) \quad (2.262)$$

Die Relaxationsfunktionen $f_{11}^{(1)}$ und $f_{13}^{(1)}$ und die dazugehörigen Relaxationsraten sind dieselben wie in den Gleichungen 2.163 und 2.164. Die Bezeichnung *get* steht für *quadrupolar echo train* und die zugehörigen Relaxationsfunktionen beschreiben die Relaxation zwischen den Pulsen. Sie sind gegeben durch:

$$f_{11}^{(get)} = \frac{1}{5} \left[\exp(-R_1^{(get)}) + 4 \exp(-R_2^{(get)}) \right] \quad (2.263)$$

$$f_{31}^{(get)} = \frac{2}{5} \left[\exp(-R_1^{(get)}) - \exp(-R_2^{(get)}) \right] \quad (2.264)$$

$$R_1^{(get)} = J_1 + J_2 \quad (2.265)$$

$$R_2^{(get)} = \frac{3}{4} J_{20}(t_1) + J_1 + \frac{1}{4} J_2 \quad (2.266)$$

Ziel der Sequenz ist es einen FID zu erzeugen, der sowohl Einzel- als auch Tripelquanten-

Einquantenkohärenzen	Doppelquantenkohärenzen	Tripelquantenkohärenzen
90°	270°	90°
135°	0°	225°
180°	90°	0°
225°	180°	135°
270°	270°	270°
315°	0°	45°
0°	90°	180°
45°	180°	315°

Tabelle 2.3: Signalphasen der Verschiedenen Quantenübergänge bei der TQTPPI-Sequenz ohne Doppelquantenunterdrückung

kohärenzen enthält. Für den ersten Puls werden 90° als Startwert für Φ gewählt. Anschließend wird Φ nach jedem Schritt um das Phaseninkrement $\Delta\varphi = 45^\circ$ inkrementiert. Für Φ' wird ein konstanter Wert von 90° gesetzt. Die Phase des letzten Pulses sowie die Receiverphase haben ebenfalls einen konstanten Wert von 0°. Insgesamt werden bei diesem Phasenzyklus acht Schritte durchgeführt. Die Phasen der einzelnen Quantenübergänge sind in Tabelle 2.3 aufgelistet.

Da im Gegensatz zur TQF-Sequenz die einzelnen Anteile nicht aufaddiert werden, enthält das Signal Beiträge der Single-, Doppel- und Tripelquantenübergänge. Um die Doppelquantenübergänge zu unterdrücken wird jeder Phasenschritt zweimal ausgeführt, wobei die Phase des zweiten Pulses bei jeder zweiten Ausführung eines Schrittes im Phasenzyklus um zusätzliche 180° erhöht wird und anschließend immer zwei aufeinanderfolgende Aufnahmen addiert werden. Die Länge des Phasenzyklusses erhöht sich somit auf 16. Tabelle 2.4 enthält die Phasen aller Quantenübergänge mit Doppelquantenunterdrückung. Aus den errechneten Werten kann man deutlich die Gegenphasigkeit zweier aufeinander folgender Doppelquantenkohärenzen erkennen. Im Gegensatz zu den Phasen der Doppelquantenübergänge beeinflusst dieses Vorgehen die Phasen zweier aufeinander folgender Single- bzw. Tripelquantensignale nicht.

Einquantenkohärenzen	Doppelquantenkohärenzen	Tripelquantenkohärenzen
90°	270°	90°
90°	90°	90°
135°	0°	225°
135°	180°	225°
180°	90°	0°
180°	270°	0°
225°	180°	135°
225°	0°	135°
270°	270°	270°
270°	90°	270°
315°	0°	45°
315°	180°	45°
0°	90°	180°
0°	270°	180°
45°	180°	315°
45°	0°	315°

Tabelle 2.4: Signalphasen der Verschiedenen Quantenübergänge bei der TQTPPI-Sequenz mit Doppelquantenunterdrückung

Kapitel 3

Material und Methoden

In diesem Kapitel wird zum einen auf die verwendeten Magnetresonanztomographen (MRTs), die dazugehörigen Sende- und Empfangsspulen und zum anderen auf den Verwendeten MRT-kompatiblen Bioreaktor eingegangen. Weiter wird die chemische Substanz Ouabain, welche zur Inhibition der Na-/K-ATPase verwendet werden kann, beschrieben.

3.1 Magnetresonanztomographen und verwendete Spulen

In diesem Abschnitt finden sich Beschreibungen der Magnetresonanztomographen mit denen die Messungen durchgeführt wurden. Zusätzlich wird auf die verwendeten Sende- und Empfangsspulen eingegangen.

9,4 T MRT und verwendete Spulen

Für die Messungen bei 9,4 T wurde ein Kleintierscanner (vgl. Abbildung 3.1 links) der Firma Bruker (Biospec 94/20 USR, Bruker, Deutschland) der eine Resonanzfrequenz für ^1H von 400 MHz und für ^{23}Na von 105,9 MHz aufweist verwendet. Der Magnet besitzt eine Länge von 1,6 m mit einer Bohrung von 210 mm Durchmesser und verfügt über ein automatisches Positionierungssystem. Das Gradientensystem besitzt einen Durchmesser von 116 mm und eine maximale Amplitude von 740 mT/m, die innerhalb einer Rampenzeit von 122 μs erreicht werden kann [Bru06].

Für die Messung der Phantome wurde am 9,4 T Scanner wurde eine von der Firma Bruker entwickelte doppelt-resonante $^1\text{H}/^{23}\text{Na}$ Volumenspule (Abbildung 3.1 rechts unten) verwendet. Die Länge der Spule beträgt 315 mM, der Außen/Innendurchmesser 112/72 mM und sie kann mittels eines aufblasbaren Rings im Scanner befestigt werden. Beide Kanäle können getuned und gematched werden. Die maximale Sendeleistung beträgt bei einer Pulsdauer von 5 ms 750 W. Eine Verwendung als Sende- und Empfangsspule sowie als reine Sendespule ist möglich.

Für die Bioreaktorversuche wurde eigens eine ^{23}Na -Single-Loop-Oberflächenspule (vgl. Abbildung 3.1 rechts oben) mit einem 2 cm Durchmesser angefertigt. Um den elektrischen Widerstand möglichst gering zu halten wurde das aktive Element aus einem Silberdraht angefertigt. Wegen



Abbildung 3.1: Links: 9,4 T Kleintierscanner mit automatischem Positionierungssystem. Abbildung aus [Kal13]. Rechts oben. ^{23}Na -Single-Loop-Oberflächenspule für den Bioreaktor. Rechts unten: $^1\text{H}/^{23}\text{Na}$ Volumenspule. Abbildung aus [Kal13]

der Geometrie des Bioreaktors war es nötig, die Spule mittels eines kurzen Koaxialkabels zu verbinden. Mit den zwei Kondensatoren kann die Spule auf die Resonanzfrequenz von 105,9 MHz und den benötigten Widerstand von $50\ \Omega$ eingestellt werden

21,1 T MRT und verwendete Spulen

Die Messungen bei einer Feldstärke von 21,1 T wurden am National High Magnetic Field Laboratory (NHMFL) in Tallahassee, Florida durchgeführt. Aktuell ist dies weltweit die höchste Feldstärke die bei der Bildgebung zum Einsatz kommt und entspricht einer Protonenfrequenz von 900 MHz. Der Magnet ist mit einem 18-Kanal-Shimspulenset ausgestattet, was eine Feldhomogenität innerhalb einer Kugel mit 4 cm Durchmesser von ± 2 ppm ermöglicht. Insgesamt sind 2400 l flüssiges Helium notwendig um den Magneten zu kühlen. Trotz einer Driftkompensation weist der Magnet einen Drift von 1,32 Hz pro Stunde auf. Eine weitaus detailliertere Beschreibung ist in [FBS⁺05] zu finden. Ein Bild des Magneten ist in Abbildung 3.2 links zu sehen. Für

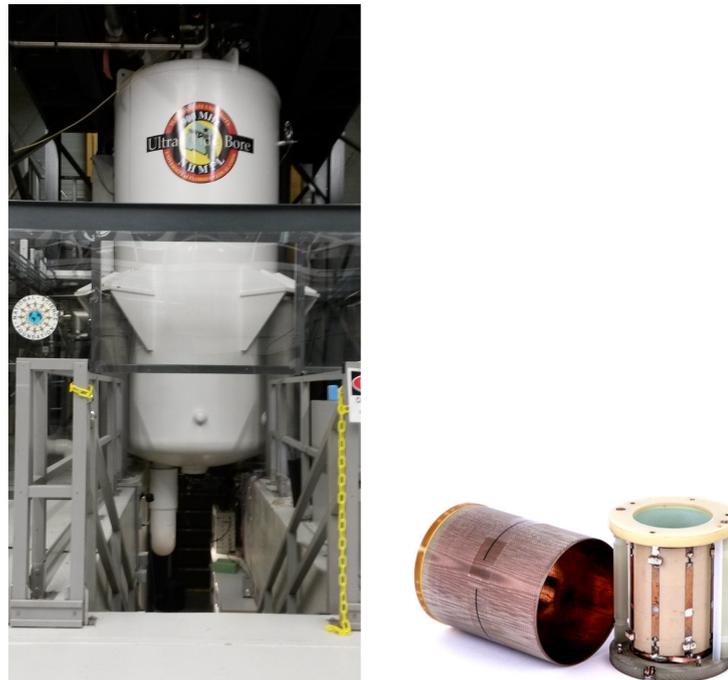


Abbildung 3.2: Links: 21,1 T MRT am National High Magnetic Field Laboratory. Rechts: Verwendete ³⁵Cl-Spule. Die Abbildung der Spule ist aus [SEK⁺14] entnommen

die ²³Na-Messungen wurde eine doppelt-resonante Birdcage-Volumenspule ($\omega_0 = 237,5$ MHz), wie sie in [QMR⁺12] beschrieben wird, verwendet. Bei den ³⁵Cl-Messungen kam eine einfach-resonante Birdcage-Quadraturspule ($\omega_0 = 88,1$ MHz) zum Einsatz. Die technischen Details sind in [SEK⁺14] genauer ausgeführt. Um auch ³⁹K-Messungen durchführen zu können, wurde am NHMFL eine einfach-resonante Aldeman-Grant-Volumenspule ($\omega_0 = 41,7$ MHz) entworfen. Abbildung 3.2 zeigt rechts unten die verwendete ³⁵Cl-Spule. Die ²³Na- und ³⁹K-Spule sind der Abbildung ähnlich.

3.2 Verwendete Phantome

Um die Messungen der verschiedenen Kerne durchführen zu können wurden mehrere Phantome mit unterschiedlichen Agaroseanteilen und Ionenkonzentrationen angefertigt. Ein großer Dank geht hierbei an Dr. Armin Nagel der die Proben in Auftrag gegeben hat. Es wurden 20 ml Probenflaschen aus PE-LD-Kunststoff mit Schraubverschluss (siehe Abbildung 3.3) für die Herstellung der Agarose- und Konzentrationsphantome verwendet.

Die Agarosereihe der ^{23}Na und ^{35}Cl -Phantome enthielt 154 mM NaCl-Lösung und Agaroseanteile von 0, 1, 2, 3, 4, 5, und 7,5%. Zur Herstellung der Agarosereihe für Kalium wurde anstatt NaCl-Lösung 154 mM KCl-Lösung verwendet.

Die verschiedenen Ionenkonzentrationen betragen 154, 125, 95, 75, 55, 35, 15 und 5 mM NaCl bzw. KCl. Dazu wurde jeweils 7,5% Agarose gegeben.



Abbildung 3.3: Als Phantom verwendete Probenflasche mit NaCl-Lösung und 7,5% Agarose

3.3 MRT kompatibler Bioreaktor

In dieser Arbeit wurde eine weiterentwickelte Version des Versuchsaufbaus von Gottwald et al. [GKG⁺13] verwendet. Die wichtigsten Komponenten des Versuchsaufbaus sind in Abb. 3.4 zu sehen. Um eine interne Referenzmessung zu ermöglichen wurde der Bioreaktor mit zwei voneinander unabhängigen Kompartimenten ausgestattet (siehe Abb. 3.4 oben links), sodass es möglich ist nur eine Hälfte der Zellkultur mit Chemikalien oder durch Abstellen der Perfusion zu beeinflussen. Die verwendete ²³Na-Oberflächenspule ist ebenfalls oben rechts in Abb. 3.4 zu erkennen. Auf die Details dieser Spule wurde bereits in Abschnitt 2.2.2 eingegangen. Eigens für den Zweck, das Zellkulturmedium optimal mit dem richtigen Gasgemisch zu versorgen wurde vom Karlsruher Institut für Technologie eine Gasmischanlage konstruiert die mittels Druckminderern, welche den Gasdruck in den Zuleitungen der Gasmischanlage auf 1 bar begrenzen, mit den Gasflaschen für O₂, N₂ und CO₂ verbunden werden kann. Rechts oben in Abbildung 3.4 ist die mit den Gasflaschen verbundene Gasmischanlage zu sehen. Die Zusammensetzung des Gasgemischs kann stufenlos eingestellt werden. Unter Normoxybedingungen setzt sich das Gasgemisch aus 21% O₂, 74% N₂ und 5% CO₂ zusammen. Um eine konstante Perfusion der Zellkultur zu garantieren wurde eine Peristaltikpumpe (IPC 12/ISM 932, IDEX Health & Science GmbH, Wertheim, Deutschland) verwendet. Der Bioreaktor ist zusammen mit dem Mediumreservoir und der Peristaltikpumpe unten in Abbildung 3.4 zu sehen. Das Mediumreservoir kann über einen Schlauch mit dem Ausgang der Gasmischanlage verbunden werden, was eine Aufrechterhaltung des eingestellten Gasgemischs garantiert. Ein ebenfalls am Verschluss des Mediumreservoirs angebrachter Sterilfilter verhindert die Bildung eines Überdrucks und das Eindringen von Verunreinigungen in den geschlossenen Kreislauf.

Während der Versuche wurde die Mediumflasche in einem Wasserbad aufbewahrt und konstant auf 43 °C gehalten. Das selbe Wasserbad dient auch als Warmwasserversorgung für die Ummantelung der Mediumschläuche um ein Auskühlen auf dem Weg zum Bioreaktor zu verhindern. Der Bioreaktor wurde anschließend auf einer beheizbaren Mausliege befestigt, wobei die Temperatur von 37 °C im Reaktor regelmäßig mit einem IR-Thermometer überprüft wurde.

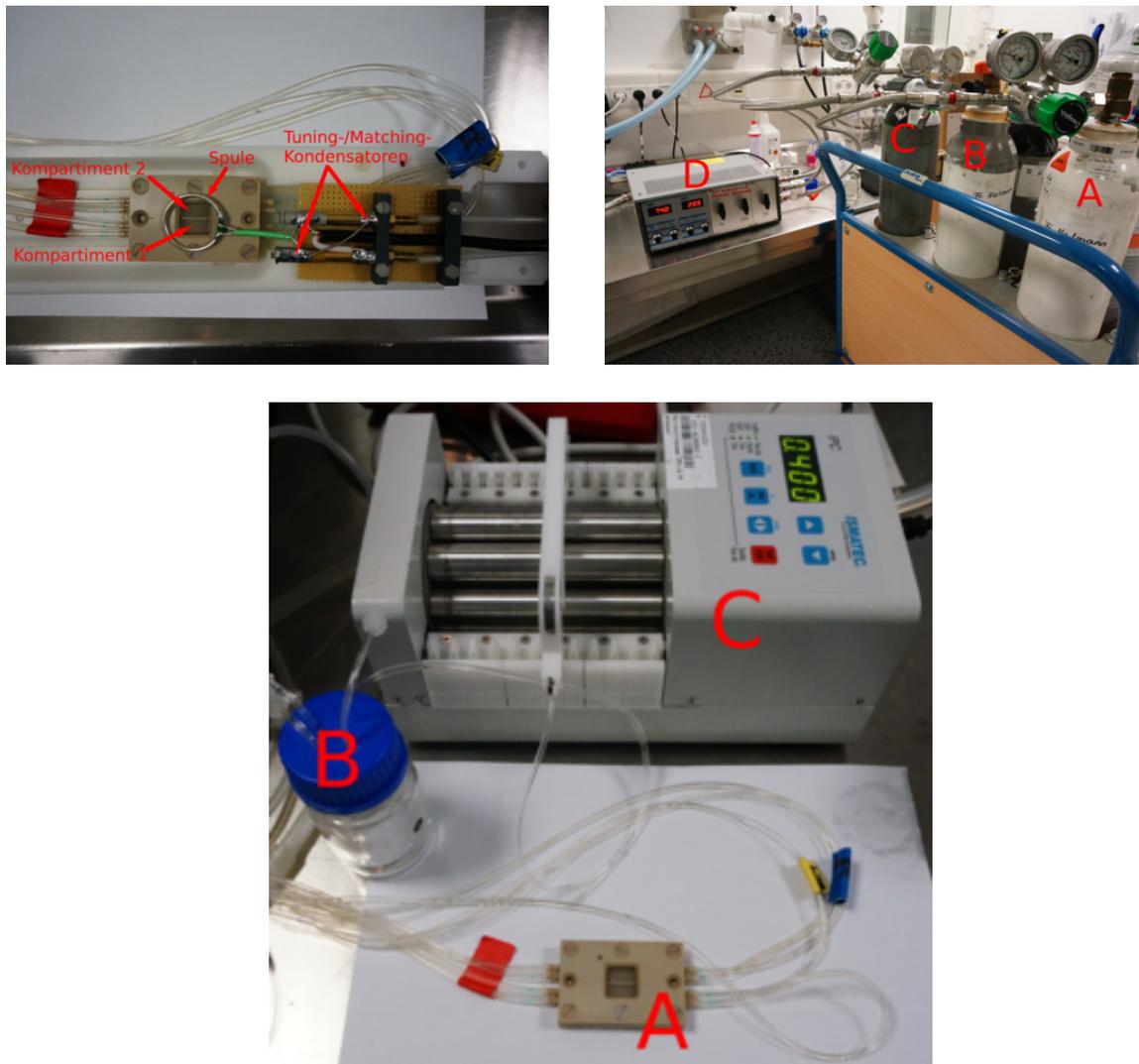


Abbildung 3.4: Einzelkomponenten des Versuchsaufbaus. Oben links: MRT-kompatibler Bioreaktor mit aufgesetzter ^{23}Na Spule. Oben rechts: Gasflaschen ((A) O_2 , (B) CO_2 , (C) N_2) und Gasmischanlage (D) zur Begasung des Zellkulturmediums. Unten: MRT-kompatibler Bioreaktor (A) mit Mediumreservoir (B) und Peristaltikpumpe (C)

3.4 Spezifische Inhibition der Na-/K-ATPase

Die Na/K-ATPase nimmt bei der Aufrechterhaltung der jeweiligen Ionenkonzentrationsunterschiede eine zentrale Rolle ein. Die Dynamik dieses Proteins wurde bereits von mehreren Gruppen eingehend studiert. Um die Funktion der Na-/K-Pumpe kontrolliert zu hemmen, lässt sich die Substanz Ouabain (Carl ROTH, Karlsruhe, Deutschland) einsetzen. Abhängig von der Konzentration lässt sich mittels Ouabain die Na-/K-Pumpe in Zellen bis zu 100 % blockieren. Um die Funktion der Pumpe auf 50 % zu reduzieren ist eine Konzentration von 20 mM ausreichend. Hier werden die Zellen nicht übermäßig strapaziert und das Experiment lässt sich öfters wiederholen. Nakao et al. [NG89] führten 1989 einen Versuch an ventrikulären Myozyten durch, bei dem sie die Abhängigkeit des Pumpstroms der Na-/K-ATPase von verschiedenen Ionenkonzentrationen untersuchten. Hierbei wurden die Zellen elektrisch stimuliert und die Änderung des Ionenstroms gemessen. Die Verwendung von Ouabain zur Blockade der Na-/K-ATPase ermöglichte es, aus den Differenzbeträgen der Strommessungen den Anteil des Stroms der Na-/K-ATPase zu bestimmen.

Der Einfluss der Blockade der Na-/K-ATPase auf ^{23}Na -Signal einer tripelquantengefilterten spektroskopischen Untersuchung in einem perfundierten Rattenherz wurde von Schepkin et al. [SCB⁺98] untersucht. Ouabain wurde auch hier eingesetzt um die Na-/K-ATPase zu hemmen und es konnte ein deutlicher Signalanstieg gemessen werden.

Auch in dieser Arbeit wird Ouabain in 20 mM Konzentration eingesetzt um die Na-/K-ATPase in der dreidimensionalen Zellkultur um 50 % zu hemmen und die Auswirkungen das Messsignal zu untersuchen.

3.5 Messesequenzen

Der folgende Abschnitt behandelt die praktische Anwendung der verwendeten MRT-Sequenzen sowie die Analysemethoden der gewonnenen Daten. Die spektroskopischen Untersuchung umfassen Sequenzen mit einem einzelnen Anregungspuls, globale Messungen der Relaxationszeiten sowie komplexe Anregungsschemata mit drei Anregungspulsen und Phasenzyklen bei der (zeitproportionalen) Tripelquantenfilterung. Um die Verteilung des ^{23}Na orts aufgelöst darzustellen wurde eine Ultra-Short-Echo-Time- (UTE-) Sequenz verwendet, welche am Ende dieses Abschnitts beschrieben wird.

3.5.1 Single-Pulse-Sequenz

Die Single-Pulse-Sequenz ist die einfachste MRT-Sequenz. Sie besteht lediglich aus einem einzelnen Anregungspuls gefolgt von einer unmittelbaren Auslese des FIDs. Die Single-Pulse-Sequenz wurde in dieser Arbeit zur Kalibrierung des 90° Flipwinkels (Abschnitt 3.5.2) und zum Shimmen des Hauptmagnetfelds verwendet.

3.5.2 Flipwinkelkalibrierung

Um ein möglichst hohes Signal und genau bestimmte Flipwinkel zu erreichen, ist die Kalibrierung des 90° Flipwinkels α unerlässlich. Eine verlässliche Kalibrierung von α ist vor allem bei Experimenten mit mehreren Pulsen enorm wichtig. Nur so kann sichergestellt werden, dass die Magnetisierung wie gewünscht beeinflusst wird. Der 90° Winkel wurde für die X-Kernmessungen wie folgt kalibriert:

Als erster Schritt wurde eine Single-Pulse-Sequenz modifiziert, sodass bei maximaler Sendeleistung eine Abfolge von Pulsen mit verschiedener Pulsdauer τ durchgeführt wird. Für die Kalibrierung wurde ein T_R gewählt, welches dem Fünffachen der zu erwartenden T_1 -Zeit entspricht. Anschließend wurde jedes Spektrum noch Phasen- und Frequenzkorrigiert und die Signalintensität bei ω_0 gespeichert. Als letzter Schritt wurden die Intensitätswerte in Abhängigkeit von τ aufgetragen und mit MATLAB gefittet. Aus dem Maximum der Fitkurve ergibt sich die optimale Pulslänge für einen 90° -Puls bei maximaler Leistung. In Abbildung 3.5 sind die Spektren einer Kalibrierung in Abhängigkeit von τ aufgetragen. Die rote Kurve, welche die Maxima der Spektren einhüllt, ist die mit MATLAB errechnete Fitkurve. In diesem Fall lag das Maximum dieser Kurve bei $132 \mu\text{s}$.

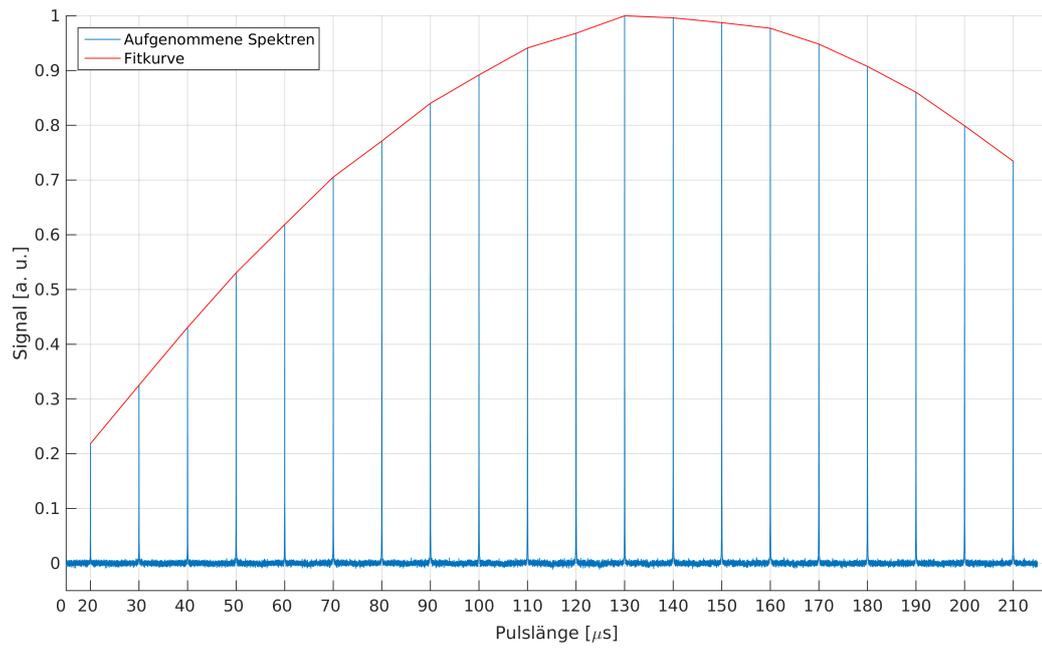


Abbildung 3.5: Flipwinkelkalibrierung für X-Kerne. Erreicht α einen Wert größer als 90° so nehmen die Amplituden der Spektren wieder ab.

3.5.3 Spektroskopische Untersuchungen

Nachfolgend wird auf die verwendeten Spektroskopiesequenzen eingegangen. Es werden das jeweilige Sequenzdiagramm sowie die verwendeten Optimierungsfunktionen für Fit der Daten beschrieben. Alle Daten werden mit der Software MATLAB (The MathWorks Inc. Version R2015a) gefittet. Anhand der verwendeten Optimierungsfunktionen wird das zu erwartende Signal unter der Variation der wichtigsten Funktionsparameter simuliert.

Messung der T_1 -Nullquantenrelaxation

Die longitudinale Relaxationszeit T_1 wurde mittels einer globalen Inversion-Recovery- (IR-) Sequenz gemessen. Auf die Theorie dieser Sequenz wurde bereits in Abschnitt 2.4.1 eingegangen. Das entsprechende Sequenzdiagramm ist in Abb. 3.6 zu sehen. Nach einem 180° -Inversionspuls erholen sich die Nullquantenkohärenzen abhängig von der Wechselwirkung der angeregten Spinpakete mit der Umgebung und das gemessene Signal entwickelt sich von negativen Werten in positive. Das eigentliche Messsignal wird nach der Inversionszeit T_i durch den 90° -Anregungspuls erzeugt. Wird das Messsignal wie in 2.4.1 beschrieben aufgetragen, kann es mit einer Least Squares Estimation (LSE) unter Verwendung der folgenden Funktion gefittet werden:

$$S(S_0, T_i, T_1, a) = \left\| \left(S_0 \left(1 - a \exp^{-\frac{T_i}{T_1}} \right) \right) \right\| \quad (3.1)$$

Der Ausdruck $\|\cdot\|$ bezeichnet den Absolutbetrag, die Parameter S_0 und a geben das maximal mögliche Signal bei vollständig erholtem System und die Inversionsgüte an. Der in der Fitfunktion verwendete Parameter a ist nicht zu Verwechseln mit dem Verhältnis der Relaxationsraten (Gleichung 2.224). Bei einer vollständigen Inversion der makroskopischen Magnetisierung um 180° innerhalb der Probe nimmt a den Wert 2 und die Signalintensität Werte zwischen 0 und $+S_0$ an. Mit steigender Inversionszeit strebt die Kurve zuerst gegen null und ab $T_i = T_1 \ln(a)$ nehmen die Signalamplituden wieder zu. Der Signalverlauf für verschiedene Werte von T_1 bei vollständiger Inversion ist links in Abbildung 3.7 dargestellt. Die Auswirkungen unterschiedlicher Inversionsgüte bei einem Wert von 60 ms für T_1 sind in im rechten Teil der Abbildung zu

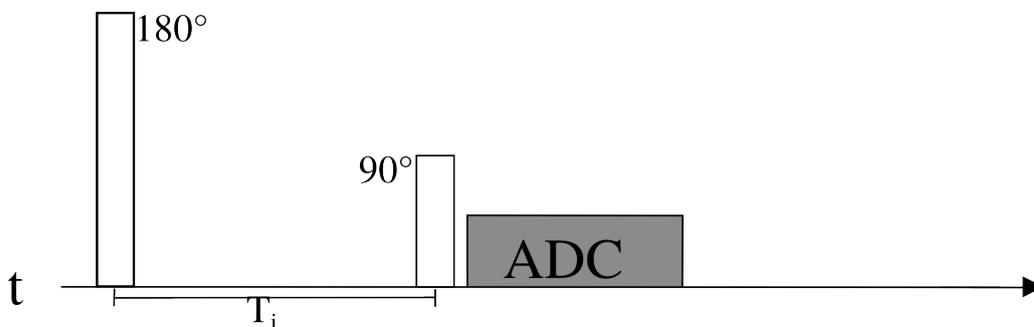


Abbildung 3.6: Sequenzdiagramm der globalen Inversion-Recovery-Sequenz. Die Sequenz beginnt mit einem 180° -Inversionspuls. Nach dem Zeitintervall T_i folgt der 90° -Anregungspuls. Die Datenauslese beginnt unmittelbar nach dem Anregungspuls

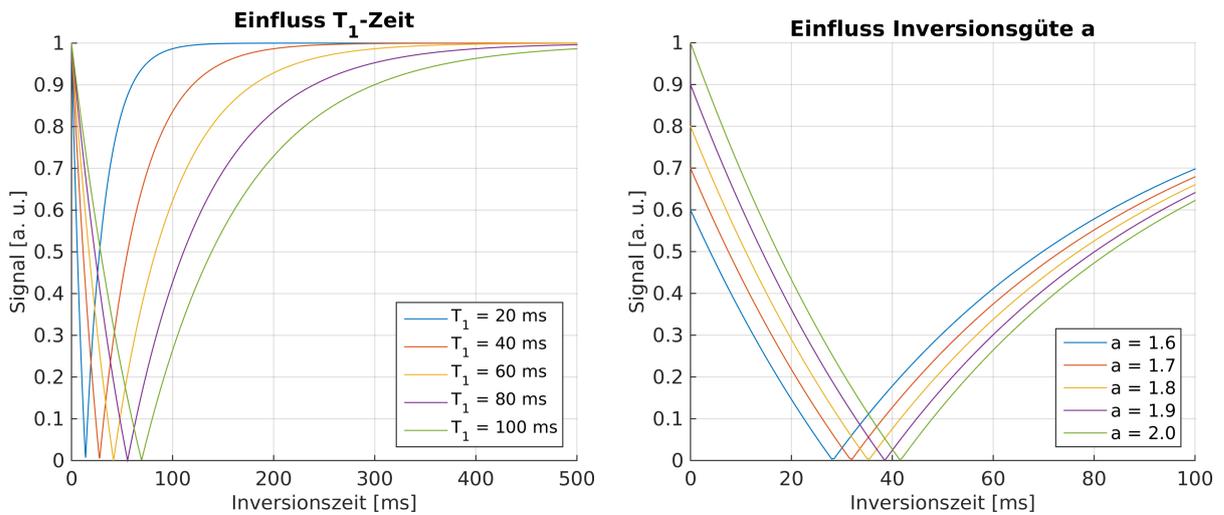


Abbildung 3.7: Links: Simulierter Verlauf des gemessenen IR-Signals mit unterschiedlichen T_1 Werten. Rechts: Simulation des Einflusses unterschiedlicher Werte der Inversionsgüte auf das aufgenommene Signal.

sehen. Bei unvollständiger Inversion startet die Kurve nicht bei dem Wert 1. Darüber hinaus verschiebt sich der Nulldurchgang in Richtung höherer Inversionszeiten. Wird die Inversionsgüte im Fit nicht mitberücksichtigt, so beeinträchtigt eine unvollständige Inversion den ermittelten T_1 -Wert. Um diesen Fehler zu vermeiden wurde in dieser Arbeit der Parameter a mit in die Fitfunktion aufgenommen und auf Werte zwischen 0 und 2 eingeschränkt.

Messung der T_2 -Singlequantenrelaxation

Messungen der transversalen Relaxationszeit T_2 von Singlequantenkohärenzen wurden mittels einer globalen Spin-Echo- (SE-) Sequenz, welche um in beliebiger Raumrichtung anwendbare Spoilergradienten erweitert wurde, durchgeführt. Wie die IR-Sequenz besteht auch diese Sequenz aus einem 90° und einem 180° Puls. Hier wird jedoch erst der 90° -Puls und nach einem Zeitintervall $T_E/2$, (T_E steht hier für Echozeit) der 180° -Puls ausgeführt. In Abbildung 3.8 ist das entsprechende Sequenzdiagramm abgebildet. Das aufgenommene Signal nimmt exponentiell mit Erhöhung von T_E ab (vgl. 3.9). Wie bei den T_1 -Messungen wurden Daten phasen- und frequenzkorrigiert und anschließend die Werte der Spektren bei ω_0 über T_E aufgetragen. Auch hier wurde ein LSE-Fit durchgeführt. Da bei der T_2 -Relaxation mit mono- und biexponentiellen Zerfallskurven (vgl. 2.3.3) gerechnet werden muss, wurden folgende Gleichungen für den Fit verwendet:

$$S(S_0, T_E, T_2) = S_0 \exp^{-\frac{T_E}{T_2}} \quad (3.2)$$

$$S(S_0, a, T_E, T_{2s}, T_{2sq}) = S_0 \left(a \cdot \exp^{-\frac{T_E}{T_{2l,sq}}} + (1 - a) \cdot \exp^{-\frac{T_E}{T_{2s,sq}}} \right) \quad (3.3)$$

Hier ist S_0 das maximale Signal das bei einem minimalen T_E , welches durch die Hälfte der Pulslängen und die Dauer des Spoilergradienten gegeben ist, aufgezeichnet werden kann. $T_{2l,sq}$ und $T_{2s,sq}$ sind die langsame und schnelle Komponente der T_2 -Singlequantenrelaxation, wobei die Bezeichnung *sq* für Singlequanten steht. Der Parameter a gibt den Anteil der langsam relaxierenden Komponente an. Folglich errechnet sich der Anteil der schnell relaxierenden Komponente mit $(1 - a)$. Der in der Fitgleichung 3.3 verwendete Parameter a ist nicht zu verwechseln mit Verhältnis der Relaxationsraten (Gleichung 2.231).

In der theoretischen Herleitung (vgl. Abschnitt 2.3.3) folgte ein konstanter Wert für den Anteil

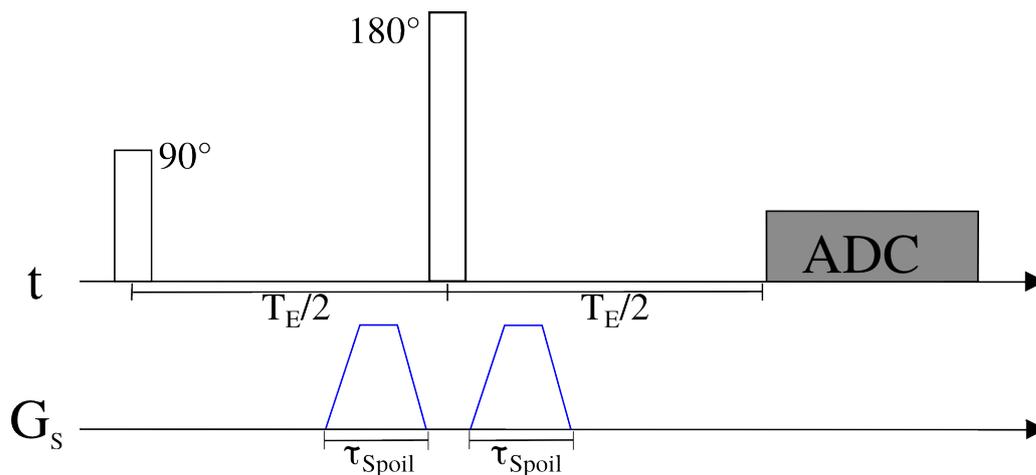


Abbildung 3.8: Sequenzdiagramm der globalen Spin Echo Sequenz. Die Anregung erfolgt durch den ersten 90° -Puls. Nach dem Zeitintervall $T_E/2$ folgt der 180° -Inversionspuls und nach einem erneuten Intervall der Größe $T_E/2$ die Datenakquisition. G_S bezeichnet den Spoilergradienten der Länge τ_{Spoil} welcher Signalbeiträge des Inversionspulses unterdrückt

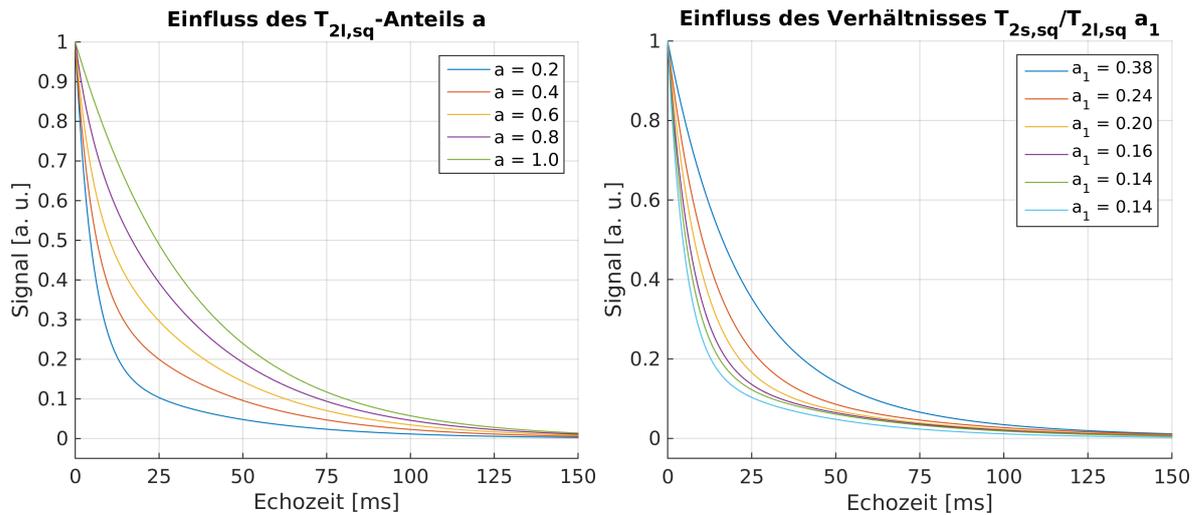


Abbildung 3.9: Verlauf des gemessenen SE Signals. Das Signal nimmt exponentiell mit der Echozeit T_E ab

der langsam relaxierenden Komponente. Um dies zu überprüfen wurde der dieser Parameter ebenfalls in den Fit miteinbezogen. Der Einfluss des Parameters a ist im linken Teil von Abbildung 3.9 simuliert. Für die Simulation wurde die Signalamplitude auf den Wert $S_0 = 1$ gesetzt. Die schnell und langsam relaxierenden Komponenten betragen $T_{2s,q} = 5$ ms und $T_{2l,q} = 35$ ms was einem zu Verhältnis $a_1 = 0,14$ (vgl. Gleichung 2.231) führt. Wie man sieht, nähert sich mit steigendem Anteil von $T_{2l,q}$ die simulierte einer monoexponentiellen Zerfallskurve, welche bei $a = 1$ vorliegt, an. Bei abnehmenden Werten von a steigt der biexponentielle Charakter der Kurve und sie fällt schneller ab.

Die Simulation der T_2 -Singlequantenrelaxation mit unterschiedlichen Werten für die Relaxationszeiten ist im rechten Teil von Abbildung 3.9 zu sehen. Bei dieser Simulation wurde der theoretisch ermittelte Wert $a = 0,2$ verwendet. Außerdem wurde für jede simulierte Kurve das Verhältnis der Relaxationszeiten gemäß Gleichung 2.231 berechnet. Die Werte $T_{2s,sq}/T_{2l,sq}$ waren wie folgt: $20/52$, $12/50$, $9/46$, $7/44$, $6/42$, $5/35$. Alle Werte wurden in Anlehnung an die ^{23}Na -Messungen bei einer Feldstärke von $21,1$ T gewählt. Die daraus resultierenden Werte für a_1 sind in der Abbildung zu sehen. Der Abbildung ist zu entnehmen, dass der Relaxationsprozess für kleinere Werte von a_1 schneller vonstatten geht. Aus den Wertepaaren $6/42$ und $5/35$ ergibt sich ein exakt gleicher Wert für a_1 . Die Kurve für das kleinere Wertepaar fällt aufgrund der kürzeren Relaxationszeiten schneller ab. Um sinnvolle Ergebnisse zu erzielen, muss der Parameter a auf das Intervall $[0, 1]$ beschränkt werden.

Messung der T_2 -Tripelquantenrelaxation mit einer konventionellen TQF-Sequenz

Die konventionelle tripelquantengefilterte (TQF-) Sequenz besteht aus drei 90° -Pulsen, bei denen die Phase gemäß des Schemas in Abschnitt 2.4.3 variiert wird. Das Sequenzschema ist in Abbildung 3.10 zu sehen. Neben jedem Puls ist der Flipwinkel (obere Zeile) und die Pulsphase (untere Zeile) angegeben. Nach dem ersten Anregungspuls folgt das Zeitintervall τ_{Evo} währenddessen sich die Kohärenzen höherer Ordnung ausbilden. Der zweite Puls regt dann die Tripelquantenkohärenzen an, die der letzte Puls zu observierbaren Einquantenkohärenzen transferiert. Das Zeitintervall τ_{Mix} wird als Mischzeit bezeichnet und sollte so kurz wie möglich gehalten werden. In dieser Arbeit hatte τ_{Mix} immer die minimale Länge der Hälfte des zweiten und der Hälfte des dritten Pulses. Die Datenakquisition sollte ebenfalls so schnell wie möglich erfolgen.

Gemäß der Theorie in Abschnitt 2.4.3 ist das Signal der konventionellen TQF-Sequenz zu gleichen Teilen von der langsamen und schnellen Komponente der T_2 -Tripelquantenrelaxation ($T_{2l,tq}$ und $T_{2s,tq}$, mit der Bezeichnung tq für Tripelquanten) abhängig. Um die Relaxationszeiten zu bestimmen wird folgende Gleichung als Fitmodell verwendet:

$$S(S_0, T_{2l,tq}, T_{2s,tq}, \tau_{Evo}) = S_0 \left(e^{-\frac{\tau_{Evo}}{T_{2l,tq}}} - e^{-\frac{\tau_{Evo}}{T_{2s,tq}}} \right) \quad (3.4)$$

Nun kann das TQF-Signal simuliert werden indem die Evolutionszeit nach dem Durchlaufen eines jeden Phasenzyklusses um die Schrittweite $\Delta\tau_{Evo}$ erhöht und anschließend eine Fouriertransformation entlang τ_{Evo} durchgeführt wird. Die Werte der Realteile werden dann bei der Tripelquantenresonanz $\omega_{0,tq}$ ermittelt und aufgetragen.

Der Einfluss der kurzen und langen Relaxationszeit ist in Abbildung 3.11 simuliert. Die Signale wurden jeweils auf die Kurve mit dem höchsten Wert normiert. Im rechten Teil der Abbildung ist die Abhängigkeit des Signals von $T_{2l,tq}$ mit den festen Werten $S_0 = 10$ und $T_{2s,tq} = 2, 5$ ms simuliert. Es ist eine Zunahme der Signalintensität mit steigenden Werten für $T_{2l,tq}$, klar zu erkennen. Rechts in der Abbildung ist der Einfluss von $T_{2s,tq}$ mit den festen Werten $S_0 = 10$ und $T_{2l,tq} = 20$ ms auf das TQF-Signal zu sehen. Größere Werte der schnell relaxierenden Komponente $T_{2s,tq}$ haben einen gegenteiligen Effekt. Wie man sieht, verringert sich die Signalintensität bei steigenden Werten für $T_{2s,tq}$.

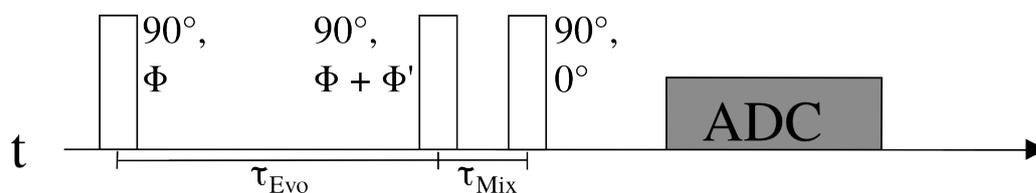


Abbildung 3.10: Sequenzdiagramm der konventionellen TQF-Sequenz. Die Anregung erfolgt durch drei 90° -Pulse. Nach jedem Durchlaufen der Pulssequenz wird die Phase Φ gemäß Abschnitt 2.4.3 inkrementiert, wobei Φ' konstant bleibt. Die Evolutionszeit τ_{Evo} wird nach jedem vollständigen Phasenzyklus inkrementiert während die Mischzeit τ_{Mix} so gering wie möglich gehalten wird

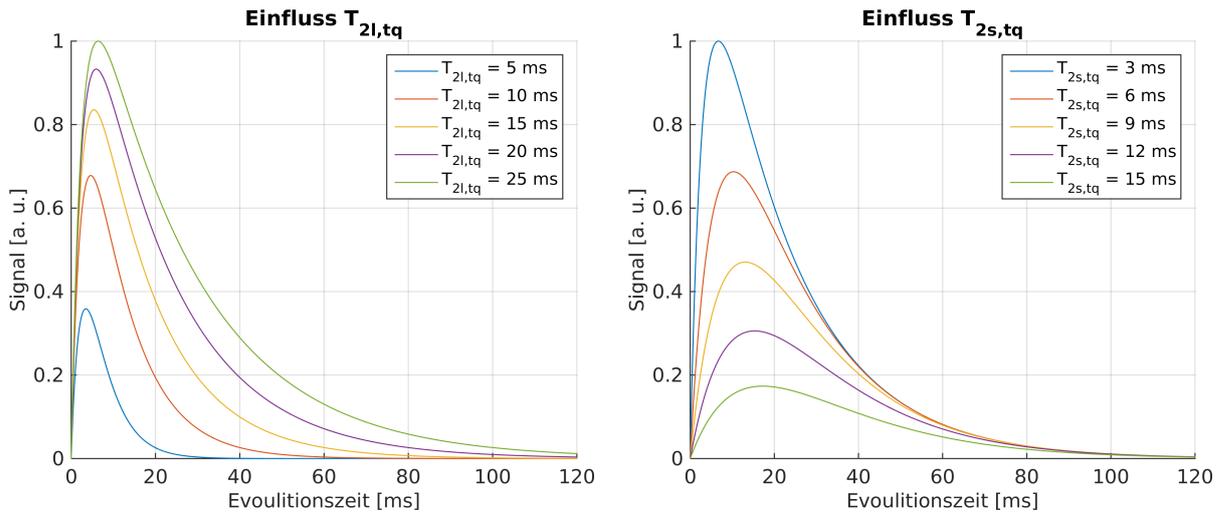


Abbildung 3.11: Links: Simulierter Verlauf des gemessenen TQF-Signals mit unterschiedlichen Werten der langen Relaxationszeit $T_{2l,tq}$. Ein Anstieg von $T_{2l,tq}$ hat auch einen Signalanstieg zur Folge. Rechts: Simulierter Verlauf des gemessenen TQF-Signals mit unterschiedlichen Werten der kurzen Relaxationszeit $T_{2s,tq}$. Steigt $T_{2s,tq}$ an, so sinkt die Signalintensität

Messung der Single- und Tripelquantenparameter mit der TQTPPI-Sequenz

Mit der in 2.4.4 beschriebenen TQTPPI-Sequenz ist die simultane Aufnahme der Relaxation von Single- und Tripelquantenkohärenzen möglich. Das Sequenzschema ist identisch zu dem in Abbildung 3.10. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Evolutionszeit τ_{Evo} nach jedem Schritt im Phasenzyklus um die Schrittweite τ_{Evo} erhöht wird.

Um das eigentliche Signal zu generieren werden die Aufgenommenen FIDs zunächst phasen- und frequenzkorrigiert. Anschließend wird eine Fouriertransformation entlang der Dimension der Akquisitionszeit durchgeführt. Letztendlich wird der TQTPPI-FID aus den Werten der Spektren bei der Larmorfrequenz ω_0 entlang der Evolutionszeit τ_{Evo} gewonnen.

Um das Signal zu fiten kann eine Modellfunktion aus einem Single- und Tripelquantenanteil verwendet werden:

$$S(S_0, a, \omega_{Samp}, \tau_{Evo}, \delta_{sq}, b, T_{2l,sq}, T_{2s,sq}, \delta_{tq}, T_{2l,tq}, T_{2s,tq}) = S_0 a \cdot \alpha(\omega_{Samp}, \delta_{Sq}, b, T_{2l,sq}, T_{2s,sq}, \tau_{Evo}) + S_0 (1 - a) \cdot \beta(\omega_{Samp}, \delta_{tq}, T_{2l,tq}, T_{2s,tq}, \tau_{Evo}) + c \quad (3.5)$$

Mit dem Ausdruck für die biexponentielle Relaxation der Singlequantenübergänge

$$\alpha(\omega_{Samp}, \delta_{Sq}, b, T_{2l,sq}, T_{2s,sq}, \tau_{Evo}) = \cos(\omega_{Samp} \tau_{Evo} + \delta_{sq}) \cdot \left(b e^{-\frac{\tau_{Evo}}{T_{2l,sq}}} + (1 - b) e^{-\frac{\tau_{Evo}}{T_{2s,sq}}} \right) \quad (3.6)$$

und dem Ausdruck für die Relaxation der Tripelquantenübergänge:

$$\beta(\omega_{Samp}, \delta_{Tq}, T_{2l,tq}, T_{2s,tq}, \tau_{Evo}) = \cos(3\omega_{Samp}\tau_{Evo} + \delta_{tq}) \cdot \left(e^{-\frac{\tau_{Evo}}{T_{2l,tq}}} - e^{-\frac{\tau_{Evo}}{T_{2s,tq}}} \right) \quad (3.7)$$

Dabei bezeichnen die Parameter a den Anteil der Singlequantenübergänge, b den Anteil der langsam relaxierenden Komponenten der T_2 -Singlequantenrelaxationszeit $T_{2l,sq}$, $T_{2s,sq}$ die schnell relaxierende Komponente der Einquantenkohärenzen, δ_{sq} und δ_{tq} die Phasenverschiebung der Ein-, bzw. Tripelquantenkohärenzen, ω_{Samp} die Samplingfrequenz, $T_{2l,tq}$ die langsam relaxierende Komponente, $T_{2s,tq}$ die schnell relaxierende Komponente der Tripelquantenübergänge und c einen verstärkerbedingten Gleichspannungsoffset. Die Samplingfrequenz ω_{Samp} lässt sich aus dem Zusammenhang der Phaseninkrementierung und der Schrittweite $\Delta\tau_{Evo}$ berechnen:

$$\omega_{Samp} = \frac{\Delta\varphi}{180} \pi \cdot \frac{1}{\Delta\tau_{Evo}} \quad (3.8)$$

Das Signal der TQTPPI-Sequenz ist in Abbildung 3.12 für verschiedene Gewichtungen des Singlequantenanteils simuliert. Der Einfluss der kurzen und langen Komponenten der Singlequanten- und Tripelquantenrelaxation auf das Signal wurde bereits in den vorigen beiden Abschnitten untersucht. Alle simulierten TQTPPI-FIDs sowie die resultierenden Spektren sind auf den Wert 1 normiert.

Ist der Anteil der Einquantenübergänge gleich 1 so gibt es keinen Beitrag der Tripelquantenkohärenzen. Bei abnehmendem Einzelquantenanteil steigt der Tripelquantenanteil in gleichem Maße und in den Spektren (vgl. Abb. 3.12 unten) bildet sich ein Peak beim dreifachen Wert der Singlequantenresonanz aus. In den simulierten FIDs (Abb. 3.12 oben) lässt sich dieser Anstieg ebenfalls erkennen. Man kann sehr klar sehen, dass die Einhüllende des Tripelquantenanteils im TQTPPI-FID die Form eines reinen Tripelquanten-FIDs, wie in Abbildung 3.11 dargestellt, annimmt.

Singlequantenparameter						
S_0 [a. u.]	a	ω_{Samp} [kHz]	δ_{sq} [rad]	b	$T_{2l,sq}$ [ms]	$T_{2s,sq}$ [ms]
2	[0.2; 0.2; 1]	2.5	0	0.4	30	5

Tripelquantenparameter			
δ_{tq} [rad]	$T_{2l,tq}$ [ms]	$T_{s,tq}$ [ms]	c [a. u.]
0	15	5	0

Tabelle 3.1: Parameter der TQTPPI-Simulation

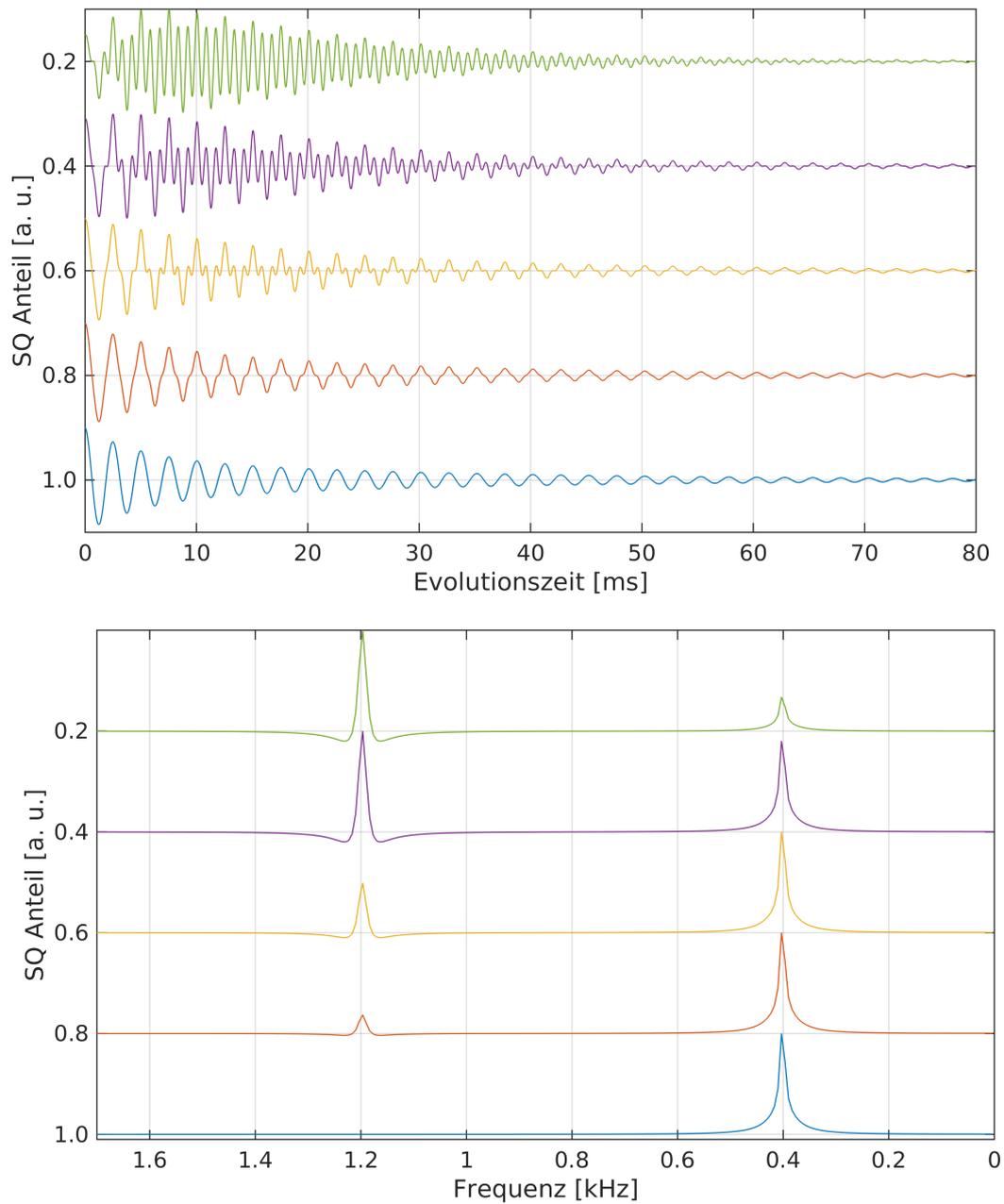


Abbildung 3.12: Oben: Simulierte TQTPPI-FIDs mit unterschiedlicher Gewichtung des Singlequantenanteils. Unten: Korrespondierende Spektren zu den simulierten TQTPPI-FIDs

3.5.4 Bildgebung mit Ultra Short Echo Time Sequenzen

Ultra-Short-Echo-Time-Sequenzen (UTE-Sequenzen) eignen sich aufgrund der ihrer, wie der Name schon sagt, sehr kurzen Echozeiten hervorragend für die X-Kern-MRT. Hier unterscheidet man zwischen zwei- und dreidimensionalen UTE-Sequenzen (2D/3D-UTE). Anders als bei Sequenzen mit kartesischer k -Raum-Abtastung wird der k -Raum bei den UTE-Sequenzen radial ausgelesen. Man beginnt immer im k -Raumzentrum und führt die Datenakquisition von innen nach außen, wobei man hier von *Projektionen* und nicht von Zeilen spricht, durch. Die radiale Datenauslese wurde bereits von Paul C. Lauterbur verwendet [Lau73]. Das Sequenzschema einer zweidimensionalen UTE-Sequenz ist in Abbildung 3.13 zu sehen.

Nach einem schichtselektiven Anregungspuls werden die zwei Gradienten in x - und y -Richtung (G_x , und G_y) geschaltet. Die Gesamtgradientenstärke G errechnet sich wie folgt:

$$G = \sqrt{G_x^2 + G_y^2} \quad (3.9)$$

Die Richtung der Gradienten lässt sich mit dem Polarwinkel φ beschreiben:

$$G_x = G \cos \varphi \quad (3.10)$$

$$G_y = G \sin \varphi \quad (3.11)$$

$$(3.12)$$

Durch die radiale Abtastung des k -Raums ist die Abtastdichte im Zentrum höher als in den Randbereichen was zu einer Unterabtastung in den Außenbereichen des k -Raums führen kann. Die Anzahl der Projektionen N_{Proj} die nötig ist um ein Unterabtasten in den Außenbereichen zu verhindern lässt sich nach folgender Formel berechnen:

$$N_{Proj} = \pi N_y \quad (3.13)$$

Dabei gibt N_y die Anzahl der Phasenkodierschritte an, die nötig wären um mittels kartesischer Abtastung ein Bild mit gleicher nominaler Auflösung zu erzeugen.

In dieser Arbeit wurde die zweidimensionale UTE-Sequenz mit dem Anregungsschema der TQTPPI-Sequenz kombiniert. Wie in Abschnitt 4.6 gezeigt wird, eignet sich der erste Puls im Anregungsschema am besten als schichtselektiver Puls. Das Sequenzdiagramm ist in Abbildung 3.14 zu sehen. Die Zeitparameter sind bereits aus der Spektroskopie in Abschnitt 3.5.3 bekannt. Der einzige neue Parameter ist τ_{Grad} . Dieser bezeichnet die Zeit vom letzten Puls bis zum Einschalten der Gradienten, weswegen dieser Parameter auch Gradientenverzögerung genannt wird. Bevor die Projektionen inkrementiert werden, wird das Pulsschema (alle Schritte im Phasenzyklus und alle Phasenzyklen) für jede einzelne Projektion durchlaufen. Auf die Bildrekonstruktion wird in Abschnitt 4.6 eingegangen.

Um die aufgenommenen Daten möglichst schnell zu rekonstruieren, empfiehlt sich die Anwendung der *Fast Fourier Transformation* (FFT). Bei kartesisch aufgenommenen Daten stellt dies

kein Problem dar, da die Daten bereits auf einem rechteckigen Gitter aufgenommen werden. Bei radialer Datenauslese, müssen diese erst auf ein Gitter interpoliert werden. Ein Prozess, den man unter Gridding kennt. In dieser Arbeit wurde dazu der MATLAB-Befehl *griddata* (Version R2015a) verwendet.

Aufgrund der radialen Abtastung wird das k -Raumzentrum überabtastet. In der Literatur finden sich mehrere Möglichkeiten dies zu kompensieren (vgl. Pipe et al. [PM99]). Die einfachste Methode stellt jedoch eine Mittelung der sich beim Gridding überlagernden k -Raumdaten dar. Die Dichtekompensation wurde in dieser Arbeit durch diese Mittelung ausgeführt.

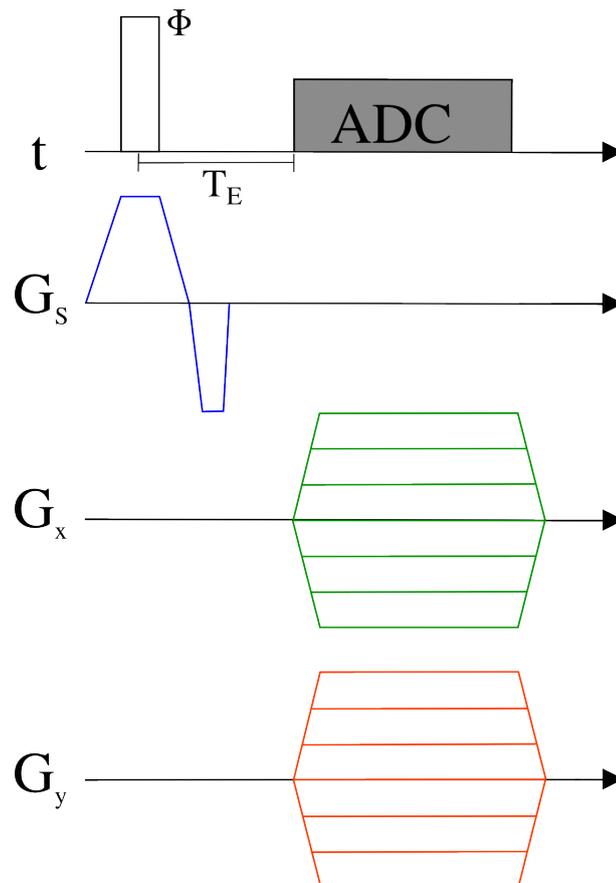


Abbildung 3.13: Sequenzschema der 2D-UTE-Sequenz. t : Zeitachse mit HF-Pulsen. Φ : Pulsphase. G_s : Schichtselektionsgradient. G_x, y Gradienten in x - und y -Richtung. Die Sequenz beginnt mit einem schichtselektiven Anregungspuls. Nach dem Zeitintervall T_E werden die x - und y -Gradienten geschaltet und die Datenaufnahme beginnt.

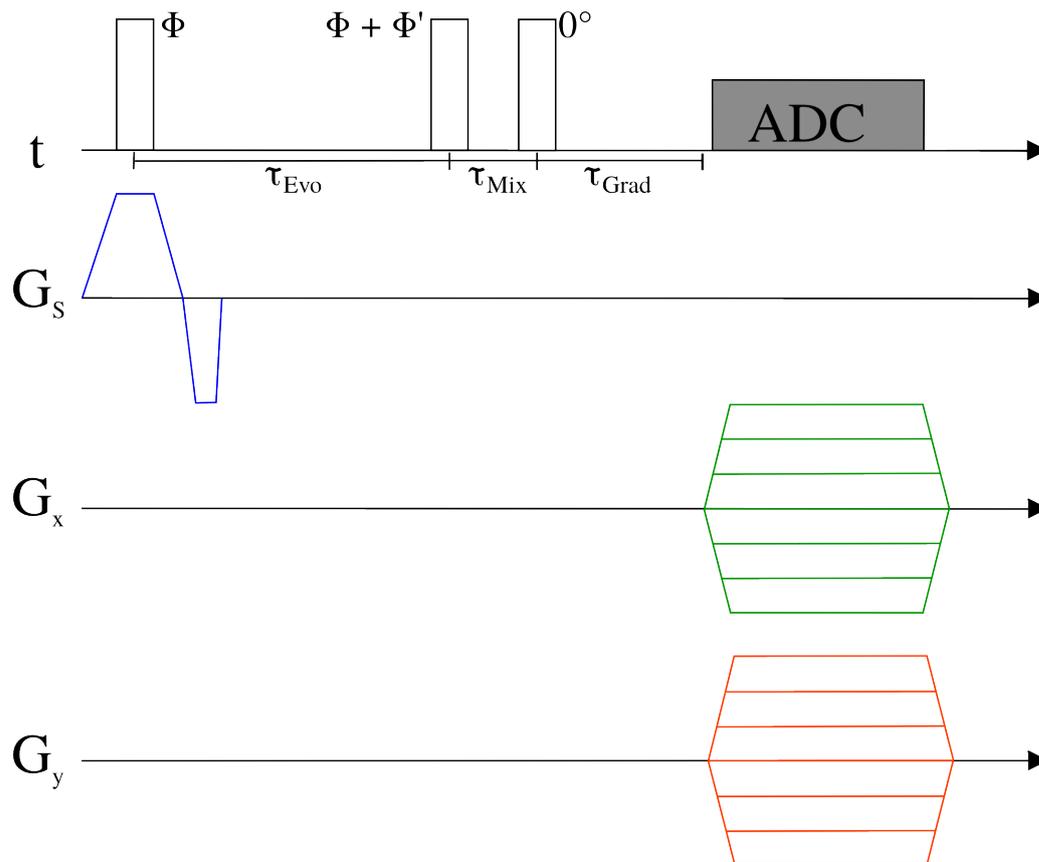


Abbildung 3.14: Sequenzschema der TQTPPI-2DUTE-Sequenz. t : Zeitachse mit HF-Pulsen. Φ und Φ' : Pulsphasen. G_s : Schichtselektionsgradient. G_x, y Gradienten in x- und y-Richtung. Die Zeitparameter sind dieselben wie in der Spektroskopie (vgl. Abschnitt 3.5.3). τ_{Grad} bezeichnet die Zeit vom letzten Puls bis zum Einschalten der Gradienten

Kapitel 4

Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt werden die Relaxationsparameter von Null-, Single- und Tripelquantenkohärenzen von ^{23}Na , ^{35}Cl und ^{39}K untersucht. Eine eingeschränkte Ionenbewegung wird durch die unterschiedlich hohen Agaroseanteile der Proben simuliert. Die gewählten Agaroseanteile von 0% bis 7,5% (vgl. Abschnitt 3.2) liegen in einem Bereich, der alle in-vivo-Bedingungen abdecken sollte. Für jeden untersuchten Kern wurde zudem eine Messreihe mit unterschiedlichen Ionenkonzentrationen unter der Verwendung der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Phantome durchgeführt.

Zunächst wird auf die T_1 - und T_2 -Relaxationsparameter der Null- und Einquantenkohärenzen, die mittels einer Inversion-Recovery- und einer gespoilten Spin-Echo-Sequenz gemessen wurden, eingegangen. Anschließend wird auf die mit der TQTPPI-Sequenz gewonnenen Daten und die daraus zu extrahierenden Parameter der Single- und Tripelquantenrelaxation eingegangen. Es folgt eine Beschreibung des Verhältnisses von Tripel- zu Singlequantenresonanzen (TQ/SQ). Um eine Obergrenze für das Verhältnis TQ/SQ zu gewinnen wird eine TQTPPI-Messung von polykristallinem KCl bei 21,1 T ausgewertet.

Für ^{23}Na wurden zudem noch Messungen bei den beiden Feldstärken 9,4 T und 21,1 T mit einer konventionellen TQF-Sequenz durchgeführt. Die Relaxationsparameter aus diesen Messungen werden ebenfalls in Abhängigkeit des Agaroseanteils und der Ionenkonzentration bestimmt.

Aus den Daten der Spin-Echo- und TQF-Messungen werden anschließend die Korrelationszeit sowie die Kopplungskonstante der Quadrupolwechselwirkung in Abhängigkeit des Agarosegehalts und der Ionenkonzentration ermittelt.

Es folgt eine Beschreibung der Anwendungsmöglichkeit der TQTPPI-Sequenz um ionische Regulationsmechanismen an Zellen zu untersuchen. Dazu wird, unter der Verwendung des Bioreaktorsystems, der Einfluss der einer 50%-igen Blockade der Na-/K-ATPase auf das TQTPPI-Signal ausgewertet.

Das Kapitel wird mit der Untersuchung der Anwendbarkeit der TQTPPI-Sequenz in der Bildgebung abgeschlossen.

4.1 Nullquantenkohärenzen

Wie in Abschnitt 2.3.3 erwähnt, erwartet man in biologischem Gewebe eine monoexponentielle Relaxation von Nullquantenkohärenzen. Im Fall von ^{23}Na konnten alle Messungen bei den Feldstärken 9,4 T und 21,1 T durchgeführt werden. Für die Inversion-Recovery-Sequenz wurden die Pulslängen τ_{180} und τ_{90} , für den Inversions- und Auslesepuls, vor jeder Messung kalibriert, wobei die Repetitionszeit T_R so gewählt wurde, dass $T_R \geq 5T_1$ (T_1 bezieht sich hier auf die zu erwartende, aus der Literatur entnommene T_1 -Relaxationszeit [SEK⁺14]) erfüllt war. Die Inversionszeiten wurden äquidistant zwischen der minimalen Inversionszeit, welche durch τ_{180} gegeben ist, und der maximalen Inversionzeit verteilt. Im Anschluss wurden die Daten wie in Abschnitt 3.5.3 beschrieben aufgetragen, mit Gleichung 3.1 gefittet und die so erhaltenen Parameter analysiert.

Man erwartet bei steigendem Agaroseanteil, sowie bei fallender Ionenkonzentration eine Zunahme der Korrelationszeit und somit eine Abnahme der T_1 -Relaxationszeit. Um die Argumentation mit Blick auf die Korrelationszeit zu gestalten wird die Agarosereihe in aufsteigender und die Ionenkonzentrationsreihe in absteigender Richtung betrachtet.

4.1.1 Natrium

Die bei 9,4 T ermittelten Werte für die Relaxation von Nullquantenkohärenzen sind mit den jeweiligen 95 % Konfidenzintervallen im Anhang in den Tabellen B.1 und B.2 aufgelistet. Die extrahierten Werte für T_1 sind in Abbildung 4.2 in Abhängigkeit des Agaroseanteils (grüne Kurve) und der NaCl-Konzentration (blaue Kurve) aufgetragen. Die blauen Achsen im Diagramm beziehen sich auf die Messreihe mit verschiedener Ionenkonzentration, die grünen Achsen auf die Agarosereihe. Mit zunehmendem Agaroseanteil fallen die Werte für T_1 von 1 % bis 7,5 % Agarose kontinuierlich um insgesamt 35 % ab.

Bei der Konzentrationsreihe stellt man mit einer Verringerung der NaCl-Konzentration auch eine Verringerung in der T_1 -Relaxationszeit fest. Zunächst fallen die Werte von T_1 im Bereich von 154 mM bis 125 mM um 8 % und bleiben bis 55 mM nahezu konstant. Ab 55 mM stellt sich bis 5 mM eine immer schneller werdende Abnahme der ermittelten Werte um weitere 30 % ein.

Für die Messungen bei 21,1 T sind die ermittelten Fitwerte mit den 95 % Konfidenzintervallen für alle verwendeten Agaroseanteile und NaCl-Konzentrationen in den Tabellen B.3 und B.3 aufgelistet. Die erhaltenen Relaxationskurven der Agarosemessreihe sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Die gefitteten Kurven sind den jeweiligen Messwerten überlagert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur jeder vierte Messpunkt eingezeichnet. Aus den Relaxationskurven kann man bereits eine deutliche Abnahme der T_1 -Relaxationszeit bei steigendem Agaroseanteil erkennen.

In Abbildung 4.2 sind die ermittelten Werte für T_1 nochmal im Detail in Abhängigkeit des Agarosegehalts (schwarze Kurve) und der Ionenkonzentration (rote Kurve) dargestellt. Bis auf das kleine Plateau zwischen 2 % und 3 % Agarose fallen die T_1 -Werte mit zunehmendem Agaroseanteil. Insgesamt verringert sich die T_1 -Relaxationszeit während der Agarosereihe um 30 %. Eine Abnahme der NaCl-Konzentration hat ebenfalls eine Abnahme der T_1 -Relaxationszeit zur Folge. Das Verhalten ist analog zu dem bei 9,4 T. Anfangs fluktuieren die Werte im Bereich von 154 mM bis 75 mM zwischen 38,49 ms und 41,98 ms. Im weiteren Verlauf lässt sich bei weiter abnehmender Konzentration eine klare Abnahme der T_1 -Werte erkennen. Diese Abnahme beträgt bis zum Ende der Messreihe 14 %.

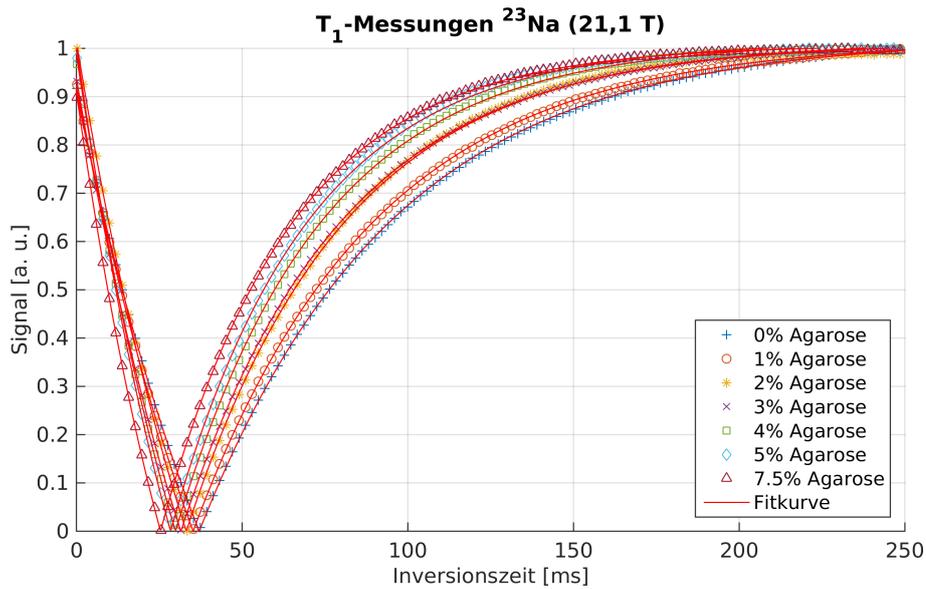


Abbildung 4.1: Bei 21,1 T aufgenommene und gefittete T₁-Daten von ²³Na der Proben mit verschiedenen Agaroseanteilen und 154 mM NaCl. Bei einer Zunahme des Agarosegehalts kann man bereits eine Abnahme von T₁ erkennen

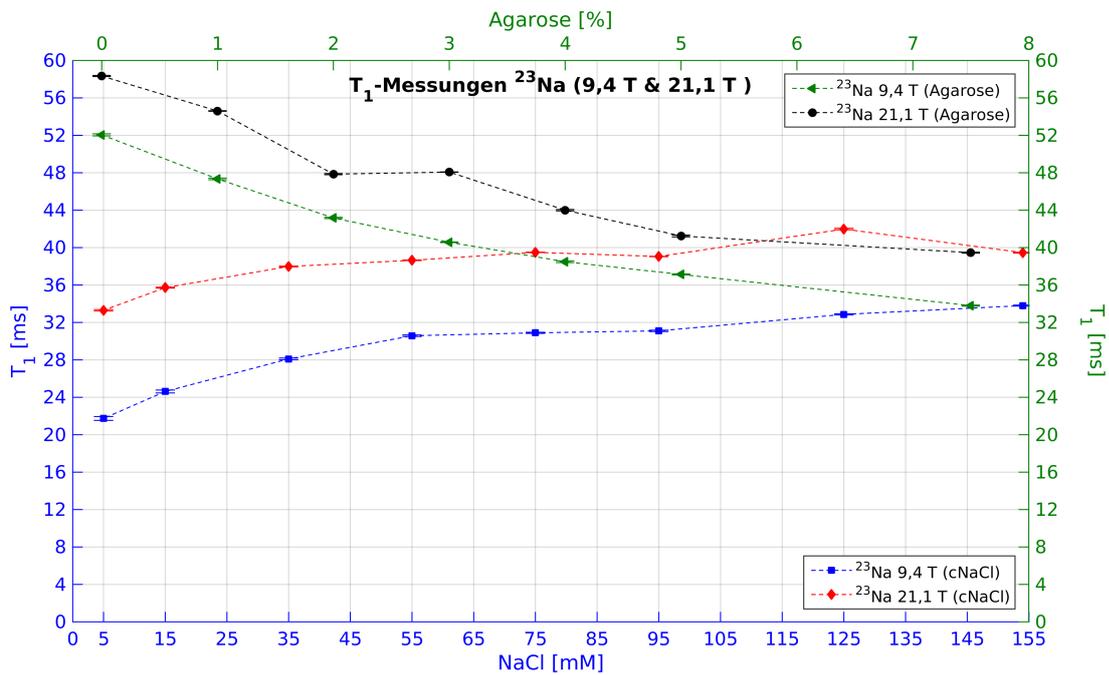


Abbildung 4.2: Aus dem Fit extrahierte T₁-Relaxationszeiten ²³Na bei 9,4 T und 21,1 T in Abhängigkeit des Agaroseanteils (grüne Koordinatenachsen) und der NaCl-Konzentration (blaue Koordinatenachsen). Blaue Kurve: Konzentrationsmessreihe von ²³Na bei 9,4 T. Rote Kurve: Konzentrationsmessreihe von ²³Na bei 21,1 T. Grüne Kurve: Agarosemessreihe von ²³Na bei 9,4 T. Schwarze Kurve: Agarosemessreihe von ²³Na bei 21,1 T. Bei beiden Feldstärken ist eine Abnahme der T₁-Werte bei zunehmendem Agarosegehalt sowie bei abnehmender Ionenkonzentration zu beobachten.

4.1.2 Chlor

Alle Messungen mit ^{35}Cl wurden ausschließlich bei einer Feldstärke von 21,1 T durchgeführt. Die ermittelten Werte, sowie die 95 % Konfidenzintervalle, für die Nullquantenkohärenzen von ^{35}Cl sind im Anhang in den Tabellen B.13 und B.14 aufgelistet. Die Kurven für die Agarosereihe mit den überlagerten Fitkurven sind in Abbildung 4.3 zu sehen. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde jeweils nur jeder vierte Messpunkt eingezeichnet.

Zusätzlich sind die mit der Fitroutine ermittelten Werte für T_1 in Abbildung 4.4 zu sehen. Messungen mit steigendem Agarosegehalt sind als grüne Kurve in das Diagramm eingetragen. Die blaue Kurve bezieht sich auf die Messungen mit abnehmender NaCl-Konzentration. Die Koordinatenachsen, die sich auf die Ionenkonzentrationsreihe beziehen sind blau, die für die Agarosereihe grün eingefärbt.

Mit zunehmendem Agaroseanteil lässt sich eine kontinuierliche Reduktion der T_1 -Relaxationszeit beobachten. Dabei verringern sich die T_1 -Werte von ^{35}Cl von 0 % bis 7,5 % Agarose um 57 %.

Die blaue Kurve in Abbildung 4.4 zeigt, dass eine Abnahme der NaCl-Konzentration einen weitaus geringeren Effekt auf die Relaxation von Nullquantenübergängen als eine Steigerung des Agarosegehalts hat. Im Fall von ^{35}Cl lässt sich keine eindeutige Tendenz bei abnehmender Ionenkonzentration beobachten. Bei einer Reduzierung der NaCl-Konzentration von 154 mM auf 125 mM fällt die T_1 -Relaxationszeit von ^{35}Cl um 27 % ab. Bis 35 mM bleiben die Werte nahezu konstant bevor ein Anstieg von 21 % bis zum Ende der Messreihe erfolgt.

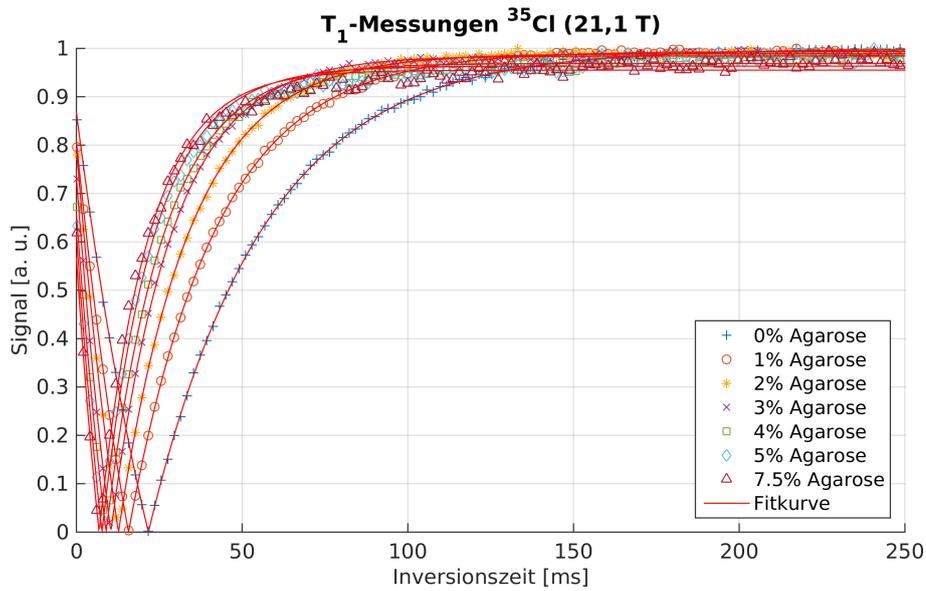


Abbildung 4.3: Bei 21,1 T aufgenommene und gefittete T_1 -Daten von ^{35}Cl der Proben mit verschiedenen Agaroseanteilen und 154 mM NaCl. Bei einer Zunahme des Agarosegehalts kann bereits eine deutliche Abnahme von T_1 festgestellt werden.

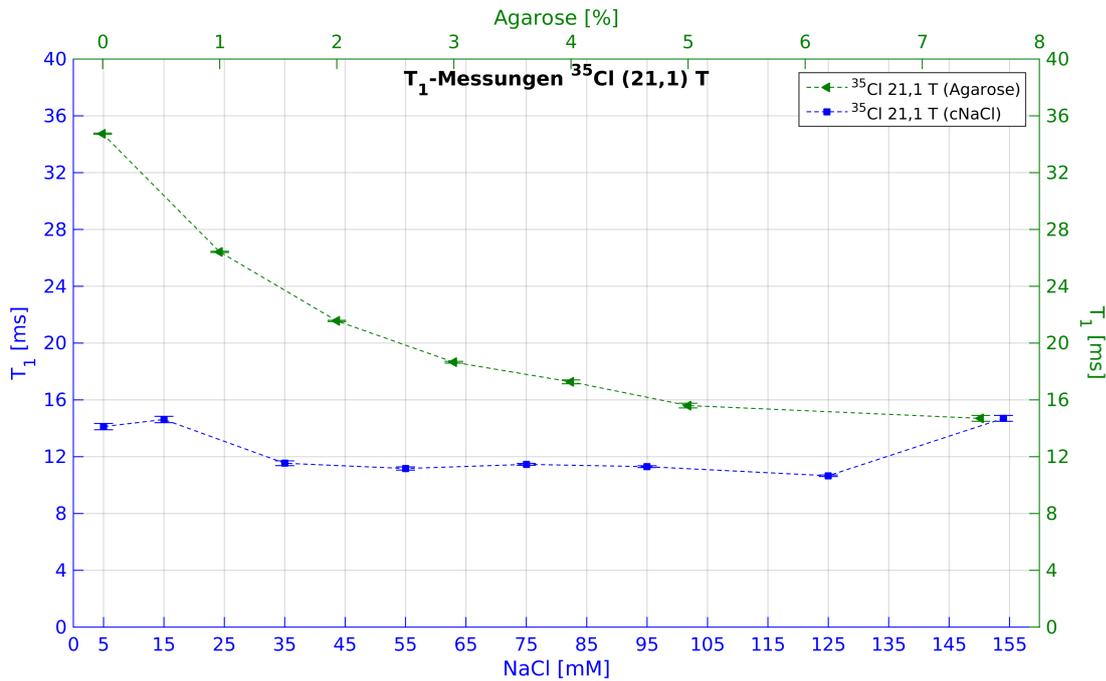


Abbildung 4.4: Aus dem Fit extrahierte T_1 -Relaxationszeiten von ^{35}Cl bei 21,1 T in Abhängigkeit des Agaroseanteils (grüne Koordinatenachsen) und der NaCl-Konzentration (blaue Koordinatenachsen). Grüne Kurve: Agarosemessreihe von ^{35}Cl bei 21,1 T. Blaue Kurve: Konzentrationsmessreihe von ^{35}Cl bei 21,1 T. Mit zunehmendem Agarosegehalt lässt sich ein klarer Abfall der T_1 -Werte Erkennen. Wird die Ionenkonzentration verringert lässt sich kein genereller Trend feststellen.

4.1.3 Kalium

Nachfolgend werden die Nullquantenkohärenzen von ^{39}K bei einer Feldstärke von 21,1 T behandelt. Die durch den Fit ermittelten Parameter für die T_1 -Kurven in Abhängigkeit des Agaroseanteils und der Ionenkonzentration sind mit den 95 % Konfidenzintervallen im Anhang in den Tabellen B.17 und B.18 aufgelistet. Die gemessenen T_1 -Kurven mit den überlagerten Fitkurven in Abhängigkeit des Agaroseanteils sind in Abbildung 4.5 zu sehen. Ein ansteigender Agaroseanteil hat einen erheblichen Einfluss auf die T_1 -Relaxationszeit. Eine Verringerung dieser kann bereits aus den Relaxationskurven abgeleitet werden.

Abbildung 4.6 zeigt die durch die Fitroutine ermittelten T_1 -Werte in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration (blaue Kurve) und des Agaroseanteils (grüne Kurve). Die korrespondierenden x- und y-Achsen sind ebenfalls in blau bzw. grün dargestellt.

Bei einer Steigerung des Agaroseanteils lässt sich, wie schon bei den Relaxationskurven angemerkt, ein sehr großer Einfluss auf die T_1 -Relaxationszeit feststellen. So fällt bei einer Steigerung von 0 % Agarose auf 5 % Agarose der Wert der Relaxationszeit vom Ausgangswert 60,06 ms um 57 % auf 25,71 ms. Wird der Agaroseanteil noch bis 7,5 % erhöht fällt T_1 nochmals leicht um 3 %. Wird die Ionenkonzentration bei einem Agarosegehalt von 7,5 % verringert so nimmt T_1 bis 125 mM um 21 % ab und bleibt bis zu einer Konzentration von 55 mM nahezu konstant. Dieses Verhalten weist ebenfalls eine sehr große Ähnlichkeit zu den Messungen an ^{35}Cl auf. Erst wenn die Konzentration weiter verringert wird fällt T_1 weiter. Der niedrigste Wert von 11,33 ms stellt sich bei 15 mM ein. Dies entspricht einer Abnahme von 55 % gegenüber dem Ausgangswert bei 154 mM KCl. Bei einer weiteren Reduktion auf 5 mM KCl steigt, wie auch bei ^{35}Cl beobachtet, die T_1 -Zeit wieder leicht um 13 % auf 13,04 ms an.

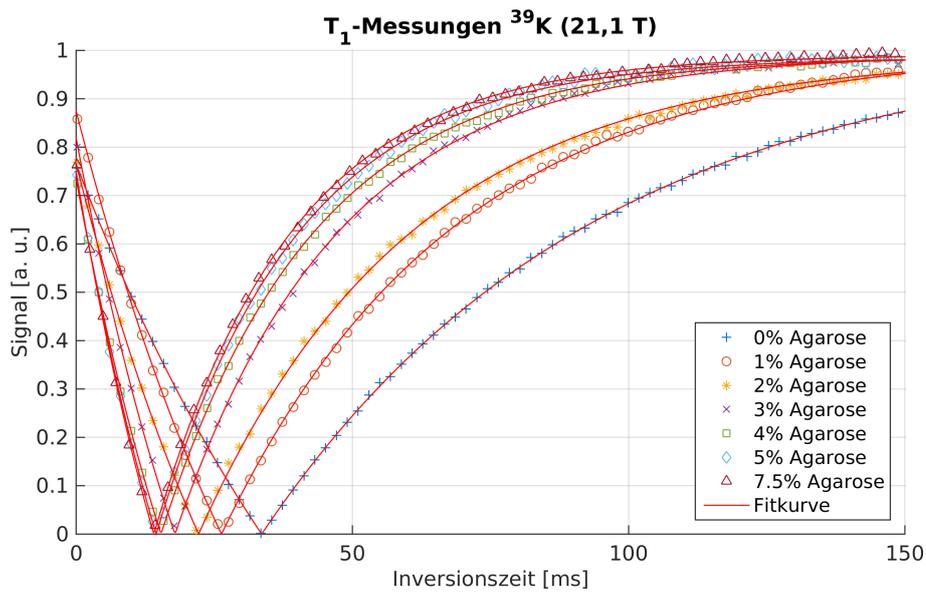


Abbildung 4.5: Bei 21,1 T aufgenommene und gefittete T_1 -Daten von ^{39}K der Proben mit verschiedenen Agaroseanteilen und 154 mM NaCl. Bei einer Zunahme des Agarosegehalts nimmt T_1 erheblich ab

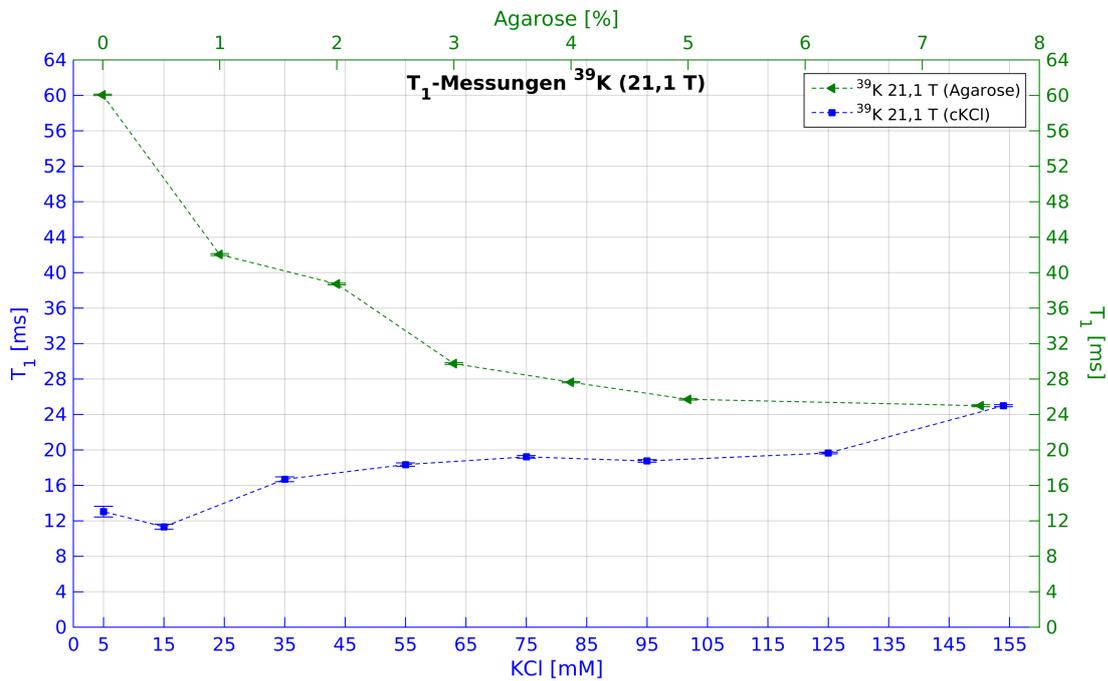


Abbildung 4.6: Aus dem Fit extrahierte T_1 -Relaxationszeiten von ^{39}K bei 21,1 T in Abhängigkeit des Agaroseanteils (grüne Koordinatenachsen) und der NaCl-Konzentration (blaue Koordinatenachsen). Grüne Kurve: Agarosemessreihe von ^{39}K bei 21,1 T. Blaue Kurve: Konzentrationsmessreihe von ^{39}K bei 21,1 T. Mit zunehmendem Agarosegehalt lässt sich ein klarer Abfall der T_1 -Werte Erkennen. Wird die Ionenkonzentration verringert so fallen ebenfalls die Werte für T_1 .

4.2 Einquantenkohärenzen

Dieser Abschnitt behandelt die Einquantenübergänge von ^{23}Na , ^{35}Cl und ^{39}K in Abhängigkeit verschiedener Agaroseanteile und Ionenkonzentrationen. Für ^{23}Na konnten die Messungen bei den Feldstärken von 9,4 T und 21,1 T durchgeführt werden. Die beiden anderen Kerne wurden bei einer Feldstärke von 21,1 T gemessen. Gemäß Abschnitt 2.3.3 erwartet man ohne Agarose eine monoexponentielle und bei steigendem Agaroseanteil eine immer ausgeprägtere biexponentielle Relaxation der Einquantenübergänge. Die Messungen wurden mit einer Spin-Echo-Sequenz, die um Spoilergradienten in x-Richtung erweitert wurde, durchgeführt. Der Spoilergradient wurde vor und nach dem Inversionspuls mit 30 % der maximalen Gradientenamplitude über eine Dauer von 400 μs angewandt. Die minimale Echozeit ist durch die Dauer des Spoilergradienten und des Inversionspulses festgelegt. Alle anderen Echos sind äquidistant als Vielfache des Parameters *Echo Spacing* so gewählt, dass die maximale Echozeit lange genug war um den kompletten Zerfall aufzunehmen. Der Abstand des n-ten Echos zum (n - 1)-ten Echos ist mit dieser Methode gleich der minimalen Echozeit plus (n - 1) mal das Echo Spacing. Die Dauer τ_{90} und τ_{180} aller 90°- und 180°-Pulse wurden vor jeder Messung kalibriert. T_R wurde anhand der Messungen in 4.1 so gewählt, dass $T_R \geq 5T_1$ stets erfüllt war. Anschließend wurden die Kurven mit den Gleichungen 3.2 für den monoexponentiellen und 3.3 für den biexponentiellen Fall gefittet und die erhaltenen Parameter analysiert.

Auch hier kann mit steigendem Agarosegehalt sowie mit abnehmender Ionenkonzentration eine Zunahme der Korrelationszeit erwartet werden. Analog zu Abschnitt 4.1 wird die Agarosereihe in aufsteigender und die Ionenkonzentrationsreihe in abfallender Richtung betrachtet.

4.2.1 Natrium

Analog zu den Untersuchungen der Nullquantenkohärenzen wurde als erster Kern für die Untersuchung der Einquantenkohärenzen ^{23}Na bei einer Feldstärke von 9,4 T gemessen. Die ermittelten Werte für die langsame ($T_{2l,sq}$) und schnelle ($T_{2s,sq}$) Komponente der Singlequantenrelaxation für alle Proben sind mit den 95 % Konfidenzintervallen im Anhang in den Tabellen B.5 und B.6 aufgelistet. Da bei 0 % Agarose eine monoexponentielle Relaxation vorliegt, sind die Werte für $T_{2l,sq}$ und $T_{2s,sq}$ identisch und der relative Anteil der beiden Komponenten kann nicht angegeben werden.

Einen quantitativer Überblick über die Relaxationszeiten der biexponentiellen Relaxationsprozesse liefert Abbildung 4.7. Die blauen Koordinatenachsen beziehen sich auf die Messreihe mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen, die grünen auf die Agarosereihe.

Zunächst soll der Einfluss der vorhandenen Agarose untersucht werden. Die Entwicklung von $T_{2l,sq}$ wird durch die grüne und $T_{2s,sq}$ durch die schwarze Kurve wiedergegeben. $T_{2l,sq}$ weist bei steigendem Agaroseanteil einen nahezu linearen Abfall um insgesamt 30 % auf. Die kurze Komponente hingegen fällt bei einer Steigerung von 1 % auf 2 % Agarose um 42 %. Anschließend fällt $T_{2s,sq}$ immer langsamer und weist bei 7,5 % einen um 57 % geringeren Wert auf als bei 2 % Agarose.

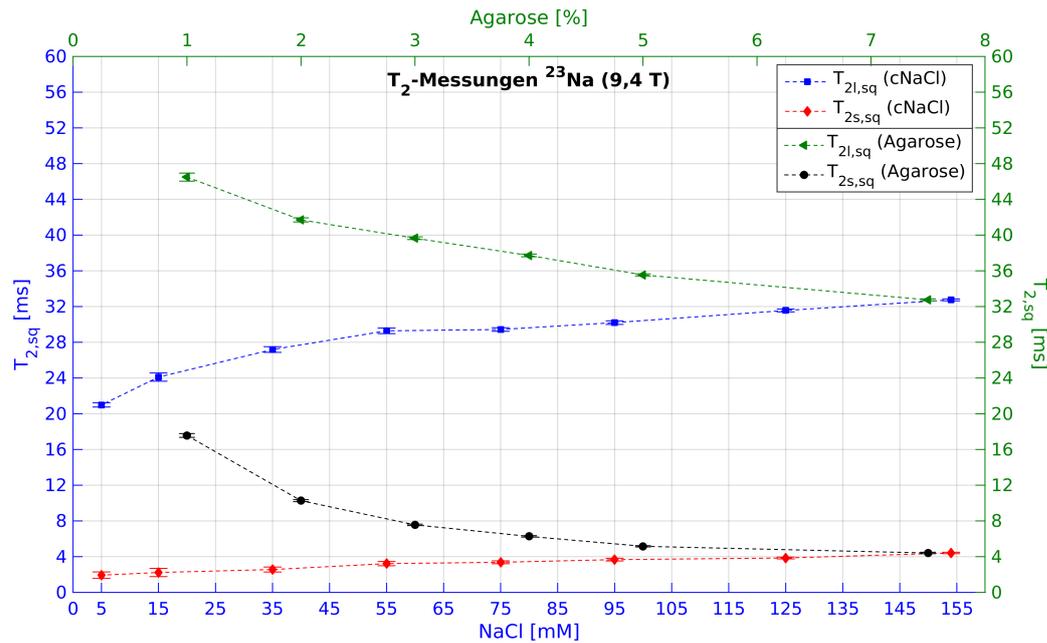


Abbildung 4.7: Durch den Fit extrahierte Werte T_2 -Relaxationszeit von ^{23}Na bei 9,4 T. Die blauen Koordinatenachsen beziehen sich auf die Messungen mit unterschiedlicher NaCl-Konzentration. Für diese Messungen wird $T_{2l,sq}$ durch die blaue und $T_{2s,sq}$ durch die rote Kurve angegeben. Die grünen Koordinatenachsen beziehen sich auf die Messreihe mit verschiedenen Agaroseanteilen. $T_{2l,sq}$ wird hier durch die grüne und $T_{2s,sq}$ durch die schwarze Kurve dargestellt. Beide Komponenten nehmen mit zunehmendem Agarosegehalt sowie mit fallender Ionenkonzentration ab.

Die Auswirkung einer abnehmenden Ionenkonzentration auf $T_{2l,sq}$ wird in Abbildung 4.7 durch die blaue und auf $T_{2s,sq}$ durch die rote Kurve wiedergegeben. $T_{2l,sq}$ fällt von 154 mM bis 75 mM leicht um 10% ab, stagniert dann bis 55 mM und fällt dann bis 5 mM immer schneller um insgesamt 28% ab. Im Fall von $T_{2s,sq}$ ist die Reduktion eher linear. Insgesamt fallen die Werte von $T_{2s,sq}$ im Bereich von 154 mM bis 5 mM um 56%.

Betrachtet man in Tabelle B.5 den Anteil von $T_{2l,sq}$ (Parameter a) so stellt man bei steigendem Agarosegehalt von 1% bis 7,5% einen kontinuierlichen Anstieg von 0,43 auf 0,60 fest. Bei sich verringernder Ionenkonzentration (vgl. Tabelle B.6) sinkt der Anteil von $T_{2l,sq}$ im Bereich von 154 mM und 125 mM von 0,60 auf 0,58. Anschließend steigt mit abnehmender Konzentration der Anteil von $T_{2l,sq}$ aber immer schneller, bis dieser bei 5 mM einen Wert von 0,73 erreicht.

Bei den Messungen bei einer Feldstärke von 21,1 T wurde analog vorgegangen. Die ermittelten Werte für die langsame ($T_{2l,sq}$) und schnelle ($T_{2s,sq}$) Komponente der Singlequantenrelaxation für alle Proben sind mit den 95 % Konfidenzintervallen ebenfalls im Anhang in den Tabellen B.7 und B.8 aufgetragen. Die gemessenen Daten mit den überlagerten Fitkurven für die Agarosereihe sind in Abbildung 4.8 zu sehen.

Zwischen Lösung und 1 % Agarose erkennt man aufgrund des Übergangs von mono- zu bi-exponentieller Relaxation einen großen Unterschied. Zwischen 2 % und 3 % Agarose ist dieser Unterschied in den Relaxationskurven bereits weniger ausgeprägt. Die restlichen Kurven unterscheiden sich kaum mehr voneinander.

Um quantitativere Aussagen zu ermöglichen sind die ermittelten Werte für $T_{2l,sq}$ und $T_{2s,sq}$ in Abhängigkeit des Agaroseanteils als grüne bzw. schwarze Kurve in Abbildung 4.9 zu sehen. Die grünen Koordinatenachsen beziehen sich auf die Agarosereihe. Da die Relaxation der Einquantenkohärenzen in Lösung monoexponentiell verläuft wurden nur die Werte von 1 % bis 7,5 % Agarose berücksichtigt.

Bei einer Zunahme des Agarosegehalts kann man eine deutliche Abnahme beider Relaxationszeiten erkennen. Von 1 % Agarose bis 7,5 % Agarose nimmt $T_{2l,sq}$ um 30 % und $T_{2s,sq}$ um 78 % ab.

Betrachtet man das Verhalten welches mit einer Verringerung der Ionenkonzentration einhergeht so findet sich dies ebenfalls in Abbildung 4.9. Die blauen Koordinatenachsen beziehen sich auf die Messreihe unterschiedlicher Ionenkonzentrationen. $T_{2l,sq}$ ist durch die blaue, $T_{2s,sq}$ durch die rote Kurve dargestellt. Es zeigt sich zunächst kein Einfluss einer abnehmenden NaCl-Konzentration auf $T_{2l,sq}$. Im Bereich von 154 mM bis 55 mM NaCl schwanken die Werte von $T_{2l,sq}$ zwischen 36,59 ms und 37,41 ms. Erst wenn die NaCl-Konzentration unter 55 mM fällt, fallen auch die Werte für $T_{2l,sq}$. Bei 5 mM stellt sich schließlich ein um 16 % geringerer Wert für $T_{2l,sq}$ ein. $T_{2s,sq}$ reagiert, im Gegensatz zu $T_{2l,sq}$, schneller auf eine abnehmende Ionenkonzentration. Die Werte für $T_{2s,sq}$ fallen stetig mit einer sich verringernden NaCl-Konzentration und es ergibt sich eine Abnahme von 58 % im Bereich von 154 mM bis 5 mM.

Als letzter Schritt kann noch der relative Anteil von $T_{2l,sq}$ und $T_{2s,sq}$ zu einander untersucht werden. Der Parameter a in den Tabellen B.7 und B.8 gibt den Anteil von $T_{2l,sq}$ in Abhängigkeit des Agarosegehalts und der Ionenkonzentration wieder. Bei steigendem Agarosegehalt steigt auch der relative Anteil von $T_{2l,sq}$. So liegt der Anteil von $T_{2l,sq}$ bei 1 % Agarose und 154 mM NaCl bei 0,42 und steigt bis 7,5 % Agarose auf 0,54. Eine Verringerung der NaCl-Konzentration scheint zunächst keinen Einfluss auf den relativen Anteil von $T_{2l,sq}$ zu haben. Erst unterhalb einer Konzentration von 35 mM übersteigt der relative Anteil von $T_{2l,sq}$ den bei 7,5 % und 154 mM gemessenen Wert und erreicht ein neues Maximum bei 0,58.

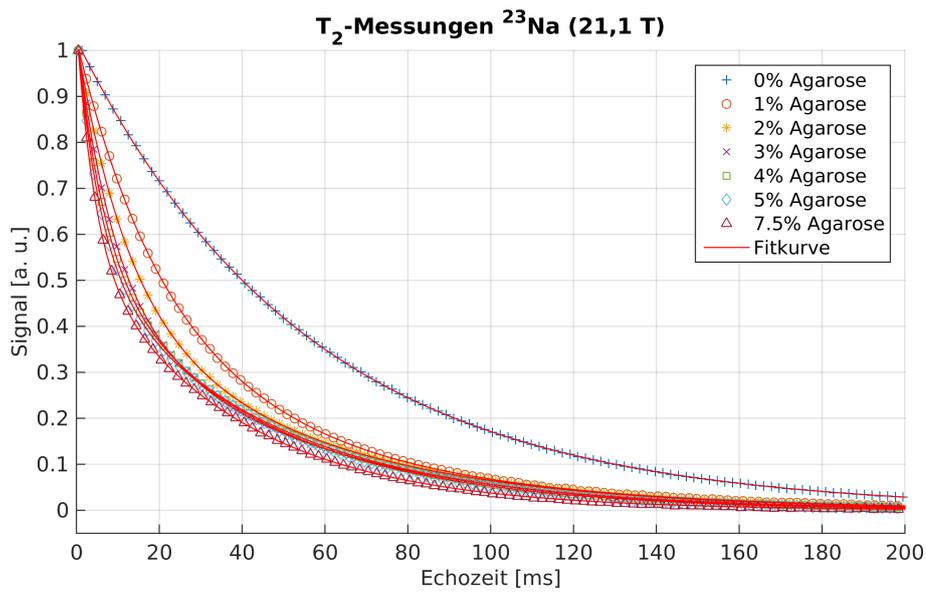


Abbildung 4.8: Bei 21,1 T aufgenommene und gefittete $T_{2,sq}$ -Daten von ^{23}Na der Proben mit verschiedenen Agaroseanteilen. Für 0% Agarose verläuft die Relaxation monoexponentiell. Steigt der Agarosegehalt wird das biexponentielle Verhalten immer ausgeprägter.

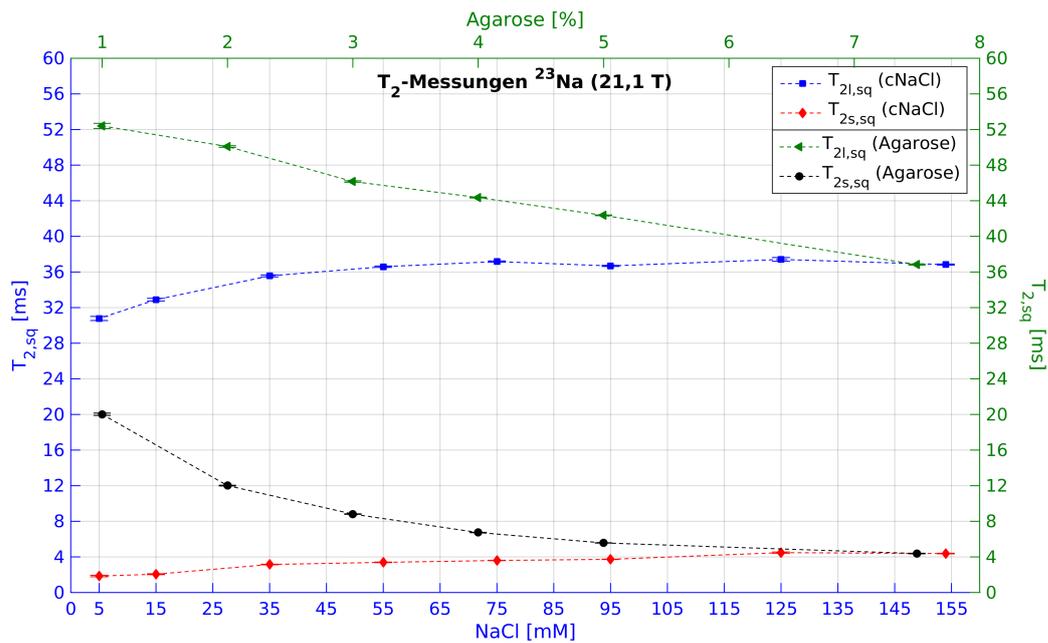


Abbildung 4.9: Durch den Fit ermittelte Werte der langsam und schnell relaxierenden T_2 -Komponente der Einquantenkohärenzen von ^{23}Na bei 21,1 T in Abhängigkeit des Agaroseanteils und der NaCl-Konzentration. Die blauen Koordinatenachsen beziehen sich auf die Messreihe mit unterschiedlicher NaCl-Konzentration. In dieser Messreihe wird $T_{2l,sq}$ durch die blaue und $T_{2s,sq}$ durch die rote Kurve repräsentiert. Die grünen Koordinatenachsen beziehen sich auf auf die Messreihe mit unterschiedlichem Agarosegehalt. Hier wird $T_{2l,sq}$ durch die grüne und $T_{2s,sq}$ durch die schwarze Kurve repräsentiert. Beide Komponenten verringern sich wenn entweder der Agarosegehalt steigt oder die Ionenkonzentration sinkt.

4.2.2 Chlor

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Einquantenübergänge von ^{35}Cl untersucht. Analog zu den Untersuchungen von ^{23}Na wird in Lösung eine monoexponentielle und mit steigendem Agaroseanteil eine immer ausgeprägtere biexponentielle Relaxation erwartet. Die Messwerte unter dem Einfluss unterschiedlicher Agaroseanteile sowie die Fitkurven sind Abbildung 4.10 dargestellt. Aufgrund der schnellen Relaxation der Proben mit Agarose sind die Kurven nur bis zu einer Echozeit von 100 ms eingezeichnet. Die Fitergebnisse mit den 95 % Konfidenzintervallen sind im Anhang in den Tabellen B.15 und B.16 aufgelistet.

Zur besseren Übersicht ist in Abbildung 4.11 das Verhalten der langsamen und schnellen Komponente der T_2 -Relaxation in Abhängigkeit des Agaroseanteils zu sehen. Die Koordinatenachsen für die Messung der verschiedenen Agaroseproben sind grün eingefärbt. $T_{2l,sq}$ in Abhängigkeit des Agaroseanteils wird durch die grüne Kurve in der Abbildung wiedergegeben. Die schwarze Kurve gibt das Verhalten von $T_{2s,sq}$ während der Agarosemessreihe wieder.

Bei steigendem Agarosegehalt lassen sich die größten Änderungen der Relaxationszeiten beobachten. In diesem Fall sieht man eine deutliche Abnahme beider Komponenten. Dabei nimmt $T_{2l,sq}$ im Bereich von 1 % bis 7,5 % Agarose um 46 % und $T_{2s,sq}$ um 61 % ab.

Eine Reduzierung der Ionenkonzentration führt ebenfalls zu einer Abnahme beider Relaxationszeiten. In diesem Fall ist $T_{2l,sq}$ durch die blaue Kurve und $T_{2s,sq}$ durch die rote Kurve in Abbildung 4.11 repräsentiert. Bei Verringerung der NaCl-Konzentration von 154 mM auf 125 mM fällt $T_{2l,sq}$ zunächst um 36 % und bleibt bis zu einer Konzentration von 35 mM nahezu konstant. Wird die Konzentration weiter verringert tritt eine Erhöhung um 17 % auf. Ein Verhalten, welches auch in der T_1 -Kurve in Abbildung 4.4 zu sehen ist. $T_{2s,sq}$ weist eine stete Abnahme bei Verringerung der NaCl-Konzentration auf. Im Verlauf der Messreihe beträgt die Abnahme von $T_{2s,sq}$ 53 %.

Bei der Betrachtung des relativen $T_{2l,sq}$ -Anteils in Abhängigkeit des Agarosegehalts (vgl. Tabelle B.15) ergibt sich derselbe Trend wie bei ^{23}Na . Auch bei ^{35}Cl steigt der relative Anteil von $T_{2l,sq}$ mit dem Agarosegehalt. Im Bereich von 1 % bis 7,5 % steigt der Anteil der langsam relaxierenden Komponente von 0,45 auf 0,52.

Eine abnehmende Ionenkonzentration scheint bei ^{35}Cl zu einer Abnahme des relativen $T_{2l,sq}$ -Anteils zu führen (vgl. Tabelle B.16). Dieser Effekt ist gegenläufig zu den Beobachtungen, die bei ^{23}Na gemacht wurden.

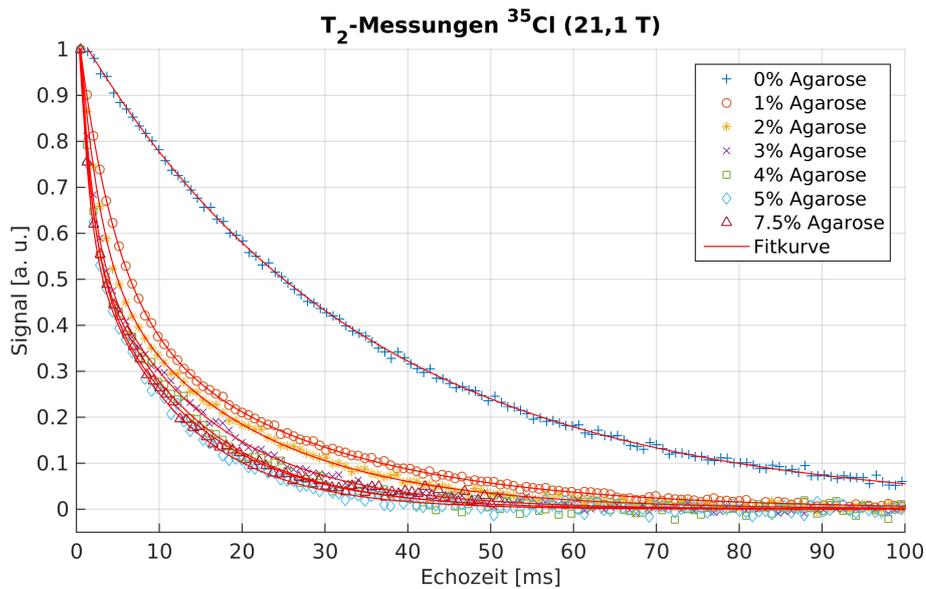


Abbildung 4.10: Bei 21,1 T aufgenommene und gefittete $T_{2,sq}$ -Daten von ^{35}Cl der Proben mit verschiedenen Agaroseanteilen. Für 0% Agarose verläuft die Relaxation monoexponentiell. Steigt der Agarosegehalt wird das biexponentielle Verhalten immer ausgeprägter.

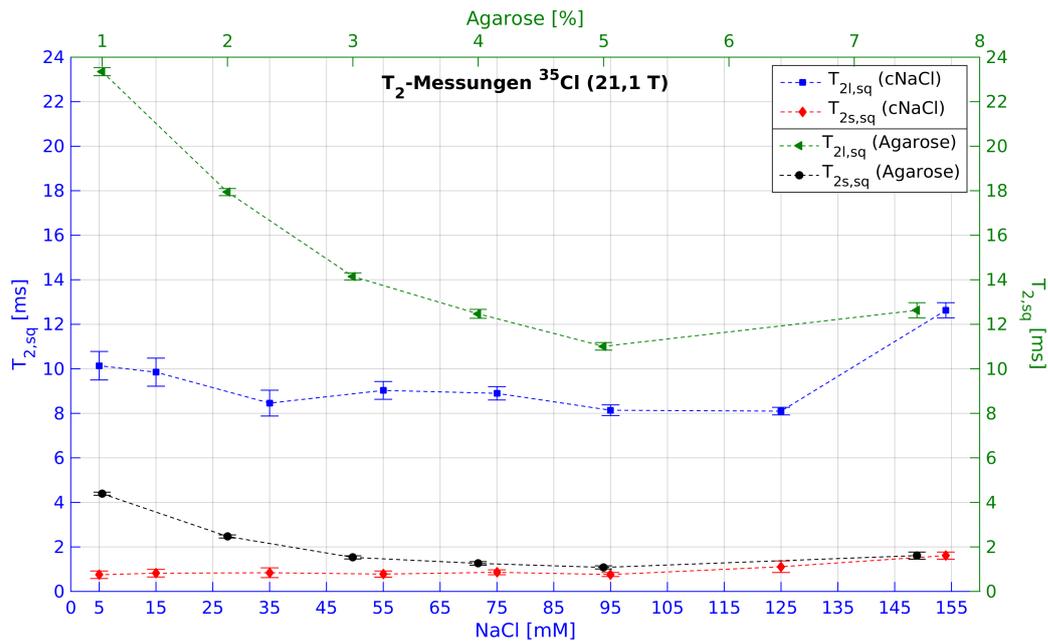


Abbildung 4.11: Durch den Fit ermittelte Werte der langsam und schnell relaxierenden T_2 -Komponente der Einkanzenkohärenzen von ^{35}Cl bei 21,1 T in Abhängigkeit des Agaroseanteils und der NaCl-Konzentration. Die blauen Koordinatenachsen beziehen sich auf die Messreihe mit unterschiedlicher NaCl-Konzentration. In dieser Messreihe wird $T_{2l,sq}$ durch die blaue und $T_{2s,sq}$ durch die rote Kurve repräsentiert. Die grünen Koordinatenachsen beziehen sich auf die Messreihe mit unterschiedlichem Agarosegehalt. Hier wird $T_{2l,sq}$ durch die grüne und $T_{2s,sq}$ durch die schwarze Kurve repräsentiert. Beide Komponenten verringern sich wenn entweder der Agarosegehalt steigt oder die Ionenkonzentration sinkt. Bei $T_{2s,sq}$ ist ein erneuter Anstieg bei Ionenkonzentrationen < 35 mM zu beobachten

4.2.3 Kalium

In diesem Abschnitt wird auf die Untersuchung der Einquantenübergänge von ^{39}K bei einer Feldstärke von 21,1 T eingegangen. In Abbildung 4.12 sind die Daten der Proben mit verschiedenen hohen Agaroseanteilen mit den überlagerten Fitkurven zu sehen. Aus Gründen besserer Übersichtlichkeit ist nur jeder vierte Datenpunkt eingezeichnet. Alle ermittelten Werte inklusive der 95 % Konfidenzintervalle sind im Anhang in den Tabellen B.19 und B.19 aufgelistet. Wie man der Abbildung entnehmen kann relaxiert reine KCl-Lösung um ein vielfaches langsamer als alle Proben mit Agarose.

Die quantitative Auswertung befindet sich in Abbildung 4.13. Die Koordinatenachsen der agaroseabhängigen Messreihe sind grün eingefärbt. Die aus dieser Messreihe gewonnenen Relaxationskonstanten werden im Fall von $T_{2l,sq}$ durch die grüne und im Fall von $T_{2s,sq}$ durch die schwarze Kurve ausgedrückt.

Es lässt sich eine deutliche Verringerung beider Komponenten der T_2 -Einquantenrelaxation bei steigendem Agarosegehalt erkennen. Beide Komponenten nehmen in diesem Fall von 1 % auf 3 % stark ab. Dabei verringert sich $T_{2l,sq}$ um 42 % und $T_{2s,sq}$ 66 %. Wird der Agaroseanteil weiter erhöht lässt sich bis zum Ende der Messreihe eine weitere Abnahme von $T_{2l,sq}$ um 6 % und von $T_{2s,sq}$ um 32 % beobachten.

Bei der Untersuchung des Einflusses einer sich verringernden KCl-Konzentration sind die blauen Koordinatenachsen in Abbildung 4.13 zu beachten. $T_{2l,sq}$ wird durch die blaue und $T_{2s,sq}$ durch die rote Kurve dargestellt. Es zeigt sich, dass bei einer abnehmenden Ionenkonzentration $T_{2l,sq}$ bis 95 mM um 30 % fällt. Anschließend schwankt der Wert von $T_{2l,sq}$ zwischen 16,82 ms und 18,13 ms und fällt ab 55 mM bis 5 mM um weitere 33 %. $T_{2s,sq}$ bleibt bei einer abnehmenden Ionenkonzentration von 154 mM bis 15 mM in etwa konstant und pendelt zwischen 1,41 ms und 2,18 ms. Aufgrund des sehr schlechten SNRs bei 5 mM konnte bei dieser Konzentration keine biexponentielle Relaxation nachgewiesen werden und der Wert wurde nicht mehr in das Diagramm übernommen. Hier wurde ein T_2 -Wert von 10,13 ms für die monoexponentielle Relaxation ermittelt, welcher geringer ist als der Wert von $T_{2l,sq}$ bei 15 mM.

Ähnlich zu den Untersuchungen an ^{23}Na und ^{35}Cl steigt der Anteil von $T_{2l,sq}$ mit steigendem Agarosegehalt (vgl. Tabelle B.19). Im Fall von ^{39}K steigt dieser im Bereich von 1 % bis 7,5 % Agarose von 0,40 auf 0,59.

Bei Abnehmender Ionenkonzentration lässt sich kein eindeutiges Verhalten für den $T_{2l,sq}$ -Anteil beobachten. Wird die Konzentration von 154 mM auf 15 mM reduziert so schwankt der Anteil von $T_{2l,sq}$ zwischen 0,56 und 0,68.

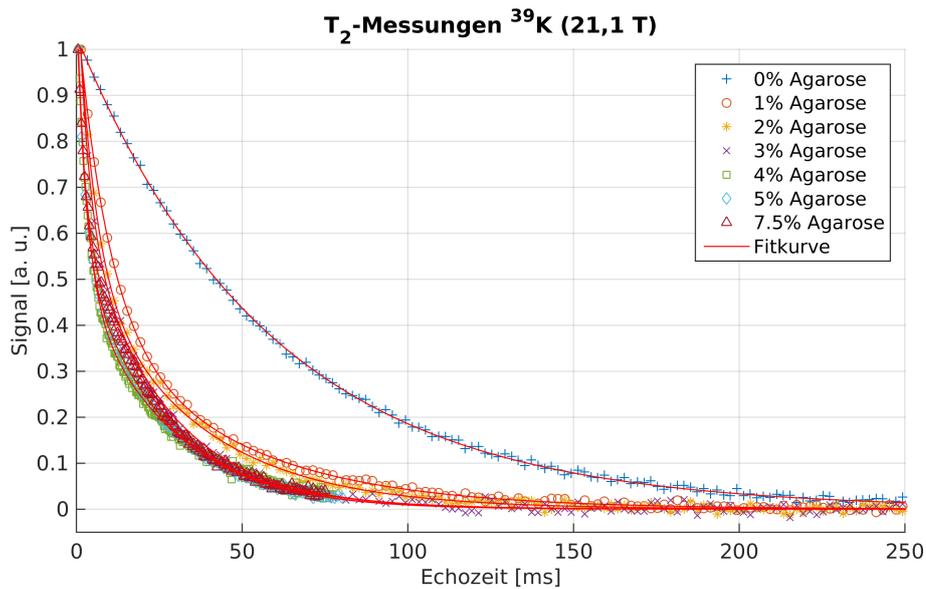


Abbildung 4.12: Bei 21,1 T aufgenommene und gefittete $T_{2,sq}$ -Daten von ^{39}K der Proben mit verschiedenen Agaroseanteilen. Für 0% Agarose verläuft die Relaxation monoexponentiell. Steigt der Agarosegehalt, so relaxieren die Einquantenkohärenzen bereits bei geringem Agaroseanteile um ein vielfaches schneller als in Lösung.

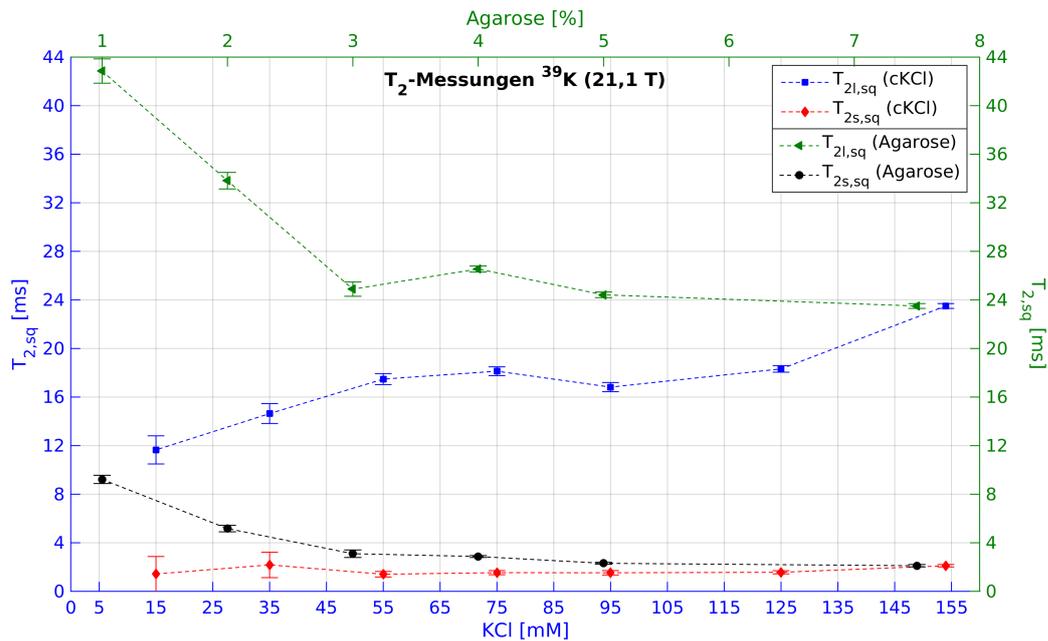


Abbildung 4.13: Durch den Fit ermittelte Werte der langsam und schnell relaxierenden T_2 -Komponente der Einquantenkohärenzen von ^{39}K bei 21,1 T in Abhängigkeit des Agaroseanteils und der NaCl-Konzentration. Die blauen Koordinatenachsen beziehen sich auf die Messreihe mit unterschiedlicher NaCl-Konzentration. In dieser Messreihe wird $T_{2l,sq}$ durch die blaue und $T_{2s,sq}$ durch die rote Kurve repräsentiert. Die grünen Koordinatenachsen beziehen sich auf auf die Messreihe mit unterschiedlichem Agarosegehalt. Hier wird $T_{2l,sq}$ durch die grüne und $T_{2s,sq}$ durch die schwarze Kurve repräsentiert. Beide Komponenten verringern sich wenn entweder der Agarosegehalt steigt oder die Ionenkonzentration sinkt.

4.3 Tripelquantenkohärenzen

Der folgende Abschnitt beinhaltet die Ergebnisse der TQTPPI-Messungen an den Kernen ^{23}Na , ^{35}Cl und ^{39}K . Um den Einfluss der eingeschränkten Bewegungsfreiheit der Ionen auf die Single- und Tripelquantenübergänge zu untersuchen wurden dieselben Proben wie bei den Messungen der Einquantenübergänge verwendet. Allerdings wurde auf die Verwendung reiner Lösung verzichtet, da sich in dieser keine Tripelquantenkohärenzen ausbilden. Die 90° -Pulse wurden vor jeder Messung kalibriert. Die Repetitionszeit wurde anhand der T_1 -Messungen so gewählt, dass $T_R \geq 5T_1$ stets erfüllt war, die Anzahl der Schritte im Phasenzklus betrug aufgrund der DQ-Unterdrückung 16 und das Inkrement der Evolutionszeit $\Delta\tau_{Evo}$ wurde individuell für jede Messung bestimmt.

Um den kompletten TQTPPI-FID aufzunehmen und die Aufzeichnung unnötigen Rauschens am Ende des FIDs zu verhindern wurde die Anzahl der Phasenzyklen für jedes Experiment individuell gewählt. Im Anschluss wurde Gleichung 3.5 verwendet um die Daten in der Zeitdomäne zu fitten. Für einen bestmöglichen Vergleich der aus den FIDs gewonnenen TQTPPI-Spektren wurden alle Spektren auf die Werte zwischen 0 und 1 normiert.

Alle relevanten durch den Fit extrahierten Parameter der einzelnen Kerne werden tabellarisch aufgelistet. Speziell die durch die Fitroutine extrahierten Relaxationszeiten der Single- und Tripelquantenkohärenzen werden für jeden Kern graphisch aufgetragen und miteinander verglichen. Um eine zusätzliche Abschätzung des Verhältnisses von Single- und Tripelquantenanteil im Spektrum zu erhalten, wurden zunächst die Nulldurchgänge der Tripelquantenresonanz bestimmt und die Fläche zwischen diesen Durchgängen mit dem Faktor zwei multipliziert. Dies ist insofern zulässig, da laut Gleichung 2.253 der Anteil der langsam ($T_{2l,tq}$) und schnell ($T_{2s,tq}$) relaxierenden Komponente der Tripelquantenresonanz gleich groß ist. Die Abschätzung der Fläche unter der Singlequantenresonanz wurde durch Integrationsgrenzen beschränkt, welche jeweils die doppelte Halbwertsbreite vor, bzw. hinter, der Resonanzfrequenz liegen. Anschließend können die beiden Flächeninhalte in das Verhältnis TQ/SQ gesetzt werden.

4.3.1 Variation des Agaroseanteils

Für die folgenden Messungen wurden Proben mit einem Agaroseanteil zwischen 1 % und 7,5 % und einer Ionenkonzentration von 154 mM verwendet. Aufgrund der höheren Sensitivität wird zuerst auf die ^{23}Na -Messungen bei 9,4 T und 21,1 T eingegangen. Anschließend folgen die Messungen an ^{35}Cl und ^{39}K bei einer Feldstärke von 21,1 T. Die Betrachtung des Verhältnisses TQ/SQ der einzelnen Kerne ist am Ende dieses Abschnitts zu finden.

Natrium bei 9,4 T

Tabelle 4.1 zeigt die ermittelten Parameter mit den 95 % Konfidenzintervallen. Die gemessenen Spektren mit den überlagerten Fitkurven sind in Abbildung 4.14 zu sehen. Entlang der y-Achse ist der Agaroseanteil aufgetragen und die Spektren sind entlang dieser Achse verschoben. Die Singlequantenresonanz (im Bild mit SQ gekennzeichnet) befindet sich bei einer Frequenz von 1,25 kHz und die Tripelquantenresonanz (mit TQ gekennzeichnet) bei 3,75 kHz. Obwohl die Fitkurve bei 1 % Agarose die Daten gut beschreibt ($\text{adj. } R^2 = 1$) sind die Fitfehler der einzelnen Parameter um ein Vielfaches größer als die ermittelten Werte. Aus diesem Grund werden diesen Messungen der Werte für 1 % Agarose nicht weiter verwendet. Bei den restlichen Werten kann man ganz deutlich eine Zunahme des TQ-Anteils bei steigendem Agarosegehalt erkennen. Abbildung 4.15 zeigt die Relaxationszeiten Komponenten der Single- und Tripelquantenübergänge in Abhängigkeit des Agarosegehalts. Die langsam und schnell relaxierenden Singlequantenparameter sind mit $T_{2l,sq}$ (blau Kurve) und $T_{2s,sq}$ (rote Kurve) gekennzeichnet. Die Tripelquantenparameter $T_{2l,tq}$ und $T_{2s,tq}$ sind durch die grüne bzw. schwarze Kurve repräsentiert.

Singlequantenparameter					
Agaroseanteil [%]	a [a. u.]	b [a. u.]	T_{2l} [ms]	T_{2s} [ms]	
2,00	$0,39 \pm 0,30$	$0,39 \pm 0,01$	$26,18 \pm 0,31$	$9,82 \pm 0,12$	
3,00	$0,49 \pm 0,01$	$0,54 \pm 0,01$	$19,83 \pm 0,16$	$6,04 \pm 0,10$	
4,00	$0,59 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,01$	$19,94 \pm 0,20$	$4,69 \pm 0,11$	
5,00	$0,64 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,01$	$18,69 \pm 0,19$	$3,93 \pm 0,09$	
7,50	$0,65 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,01$	$16,03 \pm 0,15$	$3,10 \pm 0,08$	

Tripelquantenparameter					
Agaroseanteil [%]	1-a [a. u.]	$T_{2l,tq}$ [ms]	$T_{2s,tq}$ [ms]	adj. R^2	
2,00	$0,61 \pm 0,30$	$18,76 \pm 1,85$	$15,97 \pm 1,55$	1,00	
3,00	$0,51 \pm 0,01$	$16,64 \pm 0,67$	$11,82 \pm 0,53$	1,00	
4,00	$0,41 \pm 0,02$	$17,58 \pm 0,51$	$9,11 \pm 0,33$	1,00	
5,00	$0,36 \pm 0,01$	$17,71 \pm 0,37$	$7,08 \pm 0,20$	1,00	
7,50	$0,35 \pm 0,01$	$15,80 \pm 0,31$	$5,95 \pm 0,16$	1,00	

Tabelle 4.1: Auflistung der Single- und Tripelquantenparameter der TQTPPI-Messungen von ^{23}Na bei 9,4 T mit verschiedenen Agaroseanteilen und einer NaCl-Konzentration von 154 mM

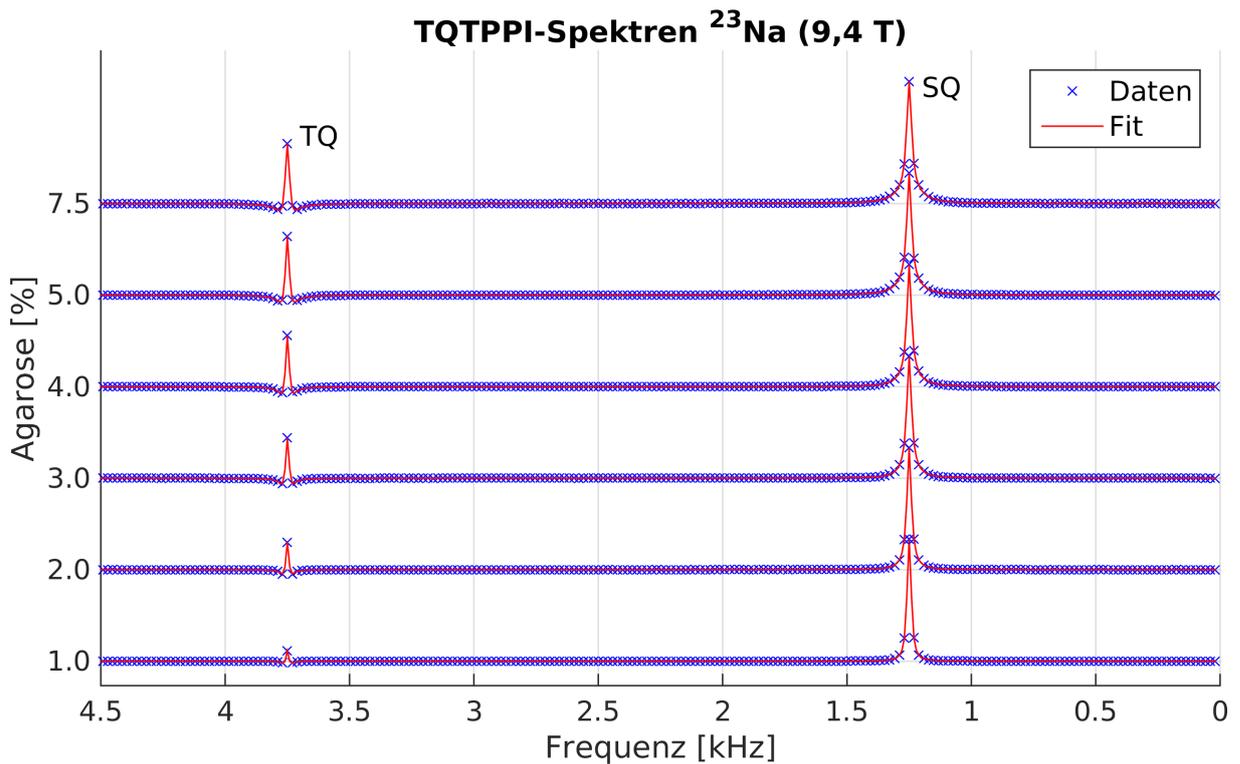


Abbildung 4.14: Gemessene TQTPPI-Spektren von ^{23}Na bei 9,4 T in Abhängigkeit des Agaroseanteils. SQ: Singlequantenresonanz. TQ: Tripelquantenresonanz. Mit überlagerten Fitkurven. Mit zunehmenden Agaroseanteil stellt sich eine deutliche Erhöhung des Tripelquantenanteils ein.

Wird das Verhalten der langsam relaxierenden Komponenten betrachtet, so findet man zwischen 2 % und 3 % Agarose einen Abfall von $T_{2l,sq}$ um 24 %. Diese abfallende Tendenz setzt sich bis 7,5 % etwas leichter ausgeprägt fort und $T_{2l,sq}$ fällt um weitere 19 %.

Der Verlauf von $T_{2l,tq}$ beginnt mit einer leichten Verringerung im Bereich von 2 % bis 3 % Agarose um 11 %. Bis 5 % steigt $T_{2l,tq}$ nochmal leicht um 6 % an und bis 7,5 % wieder um 15 % ab. Über den gesamten Verlauf gilt: $T_{2l,sq} > T_{2l,tq}$. Allerdings lässt sich eine deutliche Annäherung der beiden Kurven beobachten

Das Verhalten der schnell relaxierenden Komponenten in Abhängigkeit der vorhanden Agarose in (ebenfalls in Abbildung 4.15) gestaltet sich ähnlich. Mit steigendem Agaroseanteil nehmen beide Relaxationszeiten ab. Im Bereich von 2 % bis 7,5 % nimmt $T_{2s,sq}$ um 68 % und $T_{2s,tq}$ um 63 % ab. Hier sind die Größenverhältnisse genau umgekehrt und über den gesamten Verlauf gilt: $T_{2s,sq} < T_{2s,tq}$. Der Abstand zwischen den beiden Komponenten bleibt weitestgehend gleich.

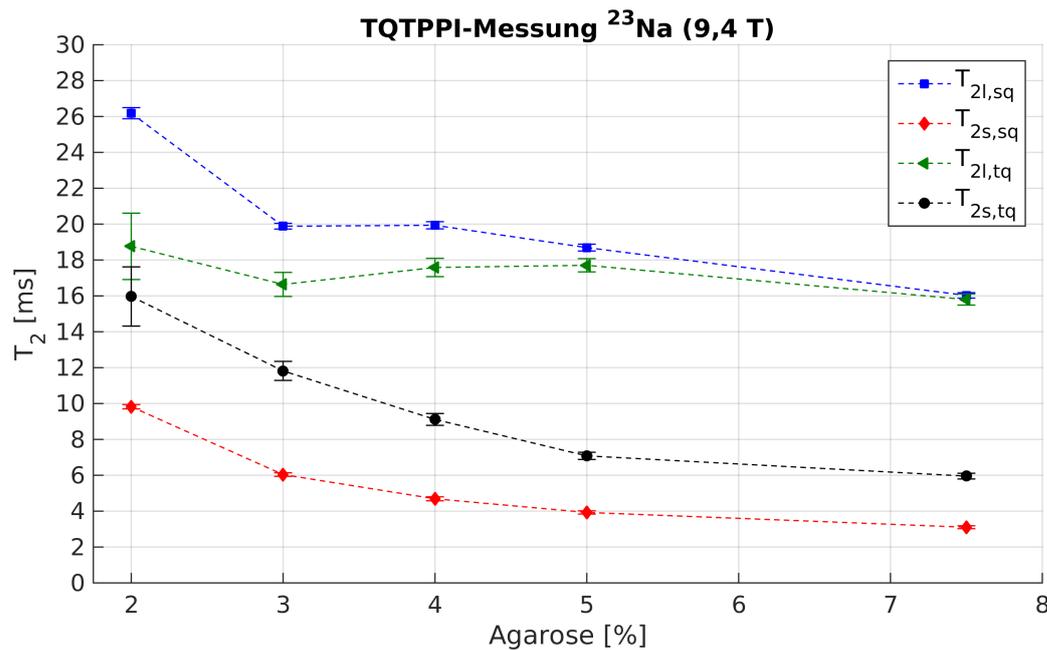


Abbildung 4.15: Abhängigkeit von $T_{2,sq}$ und $T_{2,tq}$ von ^{23}Na bei 9,4 T vom Agaroseanteil. Blaue Kurve: Langsam relaxierende Komponente der Singlequantenrelaxation. Rote Kurve: Schnell relaxierende Komponente der Singlequantenrelaxation. Grüne Kurve: Langsam relaxierende Komponente der Tripelquantenrelaxation. Schwarze Kurve: Schnell relaxierende Komponente der Tripelquantenrelaxation. Mit steigendem Agaroseanteil nehmen alle Relaxationszeiten ab. Es gilt: $T_{2l,sq} > T_{2l,tq}$ und $T_{2s,sq} < T_{2s,tq}$

Natrium bei 21,1 T

Die wichtigsten durch den Fit extrahierten Parameter sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. In Abbildung 4.16 sind die Spektren mit den überlagerten Fitkurven in Abhängigkeit des Agarosegehalts aufgetragen. Um eine Überlappung zu verhindern sind sie entlang der y-Achse verschoben. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurde nur jeder zweite Datenpunkt eingezeichnet. Die Einquantenresonanzen (SQ) liegen bei einem Wert von 0,53 kHz und folglich findet man bei dem dreifachen Wert dieser Frequenz von 1,60 kHz die Tripelquantenresonanzen (TQ). Aus der Abbildung ist eine deutliche Zunahme der Tripelquantenresonanz bei steigendem Agaroseanteil ersichtlich.

Betrachtet man die Werte in Tabelle 4.2 so findet man allerdings eine große Instabilität beim Abschätzen des relativen Anteils von Tripel- zu Singlequantenresonanz (Parameter a). Bei sehr geringen Agaroseanteilen von 1% bis 3% sind die relativen Fehler beim Abschätzen der einzelnen Relaxationszeiten groß gegenüber den ermittelten Werten. Ab 4% Agarose ist die Fitroutine stabil und die extrahierten Parameter weisen akzeptable Fehler auf.

Der wesentliche Vorteil der TQTPPI-Sequenz, die Relaxationszeiten von Single- und Tripelquantenübergängen miteinander vergleichen zu können, bleibt dennoch erhalten. Abbildung 4.17 zeigt die Abhängigkeit der Relaxationszeiten der Single- und Tripelquantenkohärenzen. In Analogie zu den Messungen bei 9,4 T sind die Singlequantenparameter $T_{2l,sq}$ und $T_{2s,sq}$ durch die blaue und rote Kurve gegeben. Die grüne und schwarze Kurve stellt jeweils das Verhalten der Tripelquantenparameter $T_{2l,tq}$ und $T_{2s,tq}$ dar. Zunächst werden wieder die langsam relaxierenden

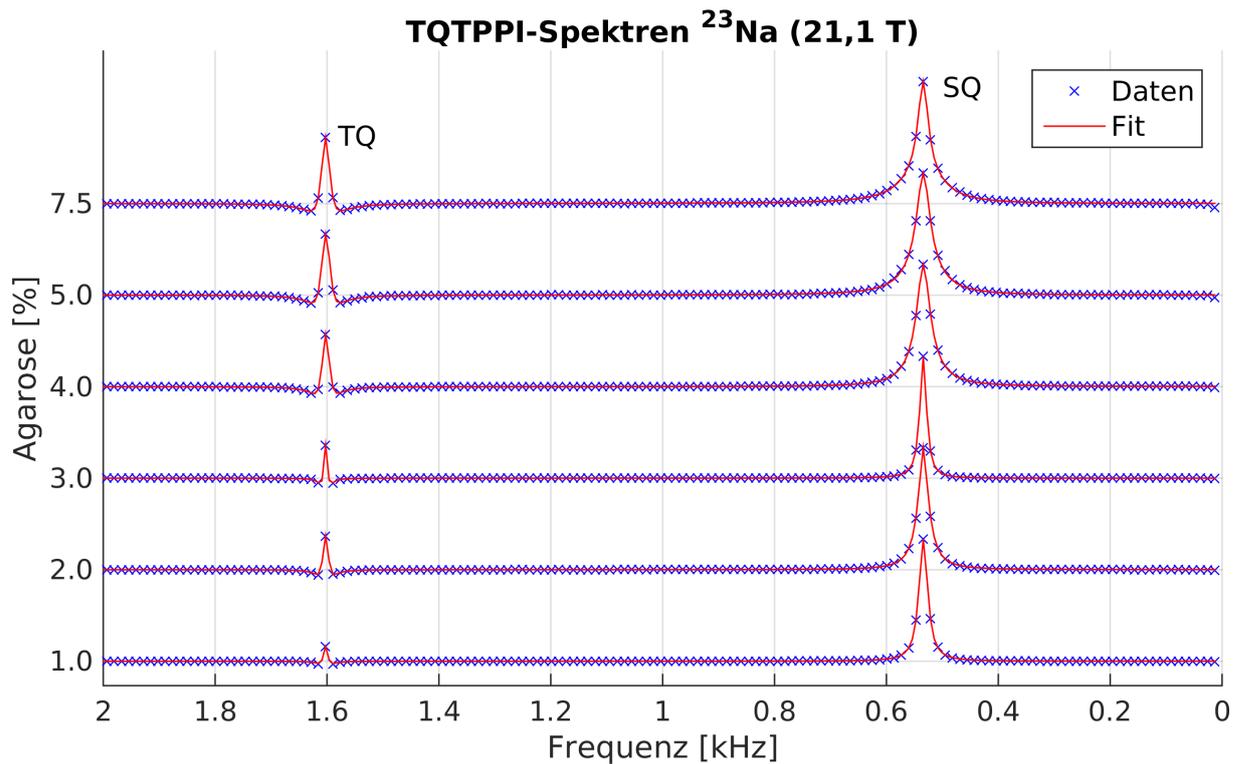


Abbildung 4.16: Gemessene TQTPPI-Spektren mit überlagerten Fitkurven von ^{23}Na bei 21,1 T in Abhängigkeit des Agaroseanteils. SQ: Singlequantenresonanz. TQ: Tripelquantenresonanz. Mit zunehmenden Agaroseanteil stellt sich eine deutliche Erhöhung des Tripelquantenanteils ein.

Singlequantenparameter

Agaroseanteil [%]	a [a. u.]	b [a. u.]	T_{2l} [ms]	T_{2s} [ms]
1,00	$0,58 \pm 3,28$	$0,04 \pm 0,03$	$53,09 \pm 22,57$	$17,28 \pm 0,45$
2,00	$0,40 \pm 0,87$	$0,15 \pm 0,02$	$35,01 \pm 1,89$	$11,05 \pm 0,18$
3,00	$0,33 \pm 1,80$	$0,32 \pm 0,09$	$18,08 \pm 1,93$	$8,14 \pm 0,56$
4,00	$0,45 \pm 0,36$	$0,39 \pm 0,08$	$14,42 \pm 1,07$	$6,49 \pm 0,46$
5,00	$0,28 \pm 4,64$	$0,43 \pm 0,09$	$13,18 \pm 1,21$	$5,03 \pm 0,57$
7,50	$0,67 \pm 0,06$	$0,37 \pm 0,04$	$16,45 \pm 1,21$	$3,95 \pm 0,35$

Tripelquantenparameter

Agaroseanteil [%]	1-a [a. u.]	$T_{2l,tq}$ [ms]	$T_{2s,tq}$ [ms]	adj. R^2
1,00	$0,42 \pm 3,28$	$28,17 \pm 27,96$	$24,24 \pm 24,91$	1,00
2,00	$0,60 \pm 0,87$	$22,05 \pm 6,02$	$18,91 \pm 5,41$	1,00
3,00	$0,67 \pm 1,80$	$17,63 \pm 9,99$	$15,31 \pm 8,88$	0,99
4,00	$0,55 \pm 0,36$	$16,02 \pm 2,87$	$12,41 \pm 2,42$	1,00
5,00	$0,72 \pm 4,64$	$12,53 \pm 5,72$	$10,62 \pm 5,13$	1,00
7,50	$0,33 \pm 0,06$	$16,96 \pm 1,89$	$6,91 \pm 1,05$	0,99

Tabelle 4.2: Auflistung der Single- und Tripelquantenparameter der TQTPPI-Messungen von ^{23}Na bei 21,1 T mit verschiedenen Agaroseanteilen

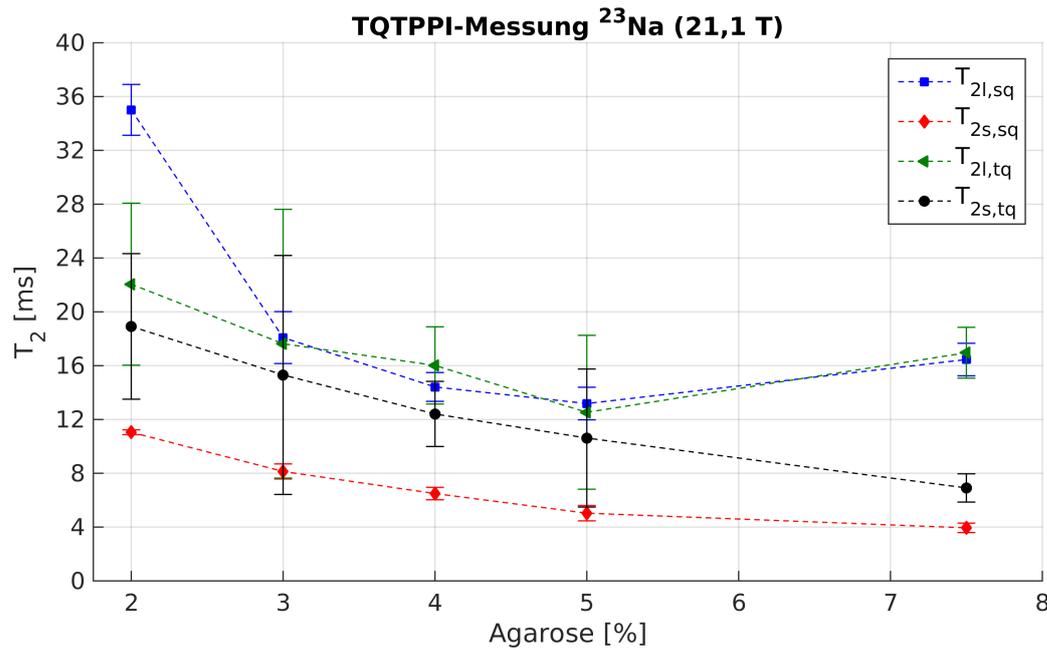


Abbildung 4.17: Abhängigkeit von $T_{2,sq}$ und $T_{2,tq}$ von ^{23}Na bei 21,1 T vom Agaroseanteil. Blaue Kurve: Langsam relaxierende Komponente der Singlequantenrelaxation. Rote Kurve: Schnell relaxierende Komponente der Singlequantenrelaxation. Grüne Kurve: Langsam relaxierende Komponente der Tripletquantenrelaxation. Schwarze Kurve: Schnell relaxierende Komponente der Tripletquantenrelaxation. Mit steigendem Agaroseanteil nehmen alle Relaxationszeiten ab. Es gilt: $T_{2s,sq} < T_{2s,tq}$ und im Bereich von 2 % bis 3 % Agarose $T_{2l,sq} > T_{2l,tq}$

Komponenten miteinander verglichen.

Wie bereits erwähnt unterliegen die Werte bis 3 % Agarose relativ großen Schwankungen. Ab 4 % liefert der Fit für alle Kurven verlässliche Werte und man erkennt, dass $T_{2l,sq}$ und $T_{2l,tq}$ in dem Bereich von 4 % bis 7,5 % Agarose in etwa gleich groß sind. $T_{2l,sq}$ schwankt im Bereich von 4 % bis 7,5 % Agarose zwischen 13,18 ms und 16,45 ms. Das Verhalten von $T_{2l,tq}$ weist hierzu eine große Ähnlichkeit auf. Hier liegen die Schwankungen zwischen 12,53 ms und 16,96 ms

Beim Verlauf der schnell relaxierenden Komponenten weisen die Fitwerte bei 1 % Agarose relativ große Fehler auf (wegen besserer Übersichtlichkeit nicht im Diagramm eingetragen). Anschließend ist die Fitroutine stabil und man kann eine abnehmende Tendenz beider Kurven bei steigendem Agaroseanteil erkennen, wobei sich die beiden Kurven einander annähern. Dabei liegen die Werte der Relaxationszeiten der Tripletquantenkohärenzen stets über denen für Singlequantenkohärenzen. Für $T_{2s,sq}$ ergibt sich mit zunehmendem Agaroseanteil von 2 % bis 7,5 % eine Abnahme um 64 % und für $T_{2s,tq}$ eine ähnlich große Abnahme um 63 %.

Chlor

Nachfolgend wird auf den Einfluss der Bewegungseinschränkung auf die TQTPPI-Spektren von ^{35}Cl eingegangen. Das Vorgehen bei den ^{35}Cl -Messungen ist analog zu den ^{23}Na -Messungen und es wurden dieselben Proben mit Agaroseanteilen von 1 % bis 7,5 % verwendet. Alle gemessenen Spektren sind mit der Überlagerung der errechneten Fitkurven in Abbildung 4.18 abgebildet. Für eine bessere Übersichtlichkeit ist nur jeder zweite Messpunkt eingezeichnet. Tabelle 4.3 enthält die errechneten Parameter mit den 95 % Konfidenzintervallen.

Wie Abbildung 4.18 zeigt, liegt die Singlequantenresonanz (SQ) bei 1,25 kHz während die Tripelquantenresonanz (TQ) bei 3,75 kHz liegt. Ähnlich wie bei ^{23}Na ist ein starker Anstieg des Tripelquantenanteils bei steigendem Agarosegehalt zu beobachten. Im Vergleich zu ^{23}Na ist der Anteil der Tripelquantenresonanz stärker ausgeprägt und die unterschiedlichen Anteile lassen sich besser trennen, was auch bei geringen Agaroseanteilen zu guten Fitwerten führt. Einzig die Abschätzung des Tripelquantenanteils durch den Fit (Parameter a) weist in einem Bereich unter 3 % Agarose größere Fehler auf.

Wie bei ^{23}Na werden nun die Relaxationszeiten der Ein- und Tripelquantenübergänge verglichen. Abbildung 4.19 enthält die gefitteten Werte aller Relaxationszeiten in Abhängigkeit des Agarosegehalts. Wie bei den vorherigen Messungen sind die Singlequantenparameter $T_{2l,sq}$ und $T_{2s,sq}$ durch die blaue bzw. rote Kurve repräsentiert. Der Verlauf der Tripelquantenparameter $T_{2l,tq}$ und $T_{2s,tq}$ wird durch die grüne bzw. schwarze Kurve dargestellt. Zuerst werden wieder die langsam relaxierenden Komponenten untersucht.

Bei 1 % Agarose liegt $T_{2l,sq}$ über $T_{2l,tq}$ und beide Komponenten fallen zunächst im Bereich von 1 % bis 2 % Agarose. Anschließend steigen beide Parameter wieder an und liegen bei 3 %

Singlequantenparameter				
Agaroseanteil [%]	a [a. u.]	b [a. u.]	T_{2l} [ms]	T_{2s} [ms]
1,00	$0,29 \pm 1,30$	$0,75 \pm 0,03$	$7,06 \pm 0,16$	$2,39 \pm 0,28$
2,00	$0,17 \pm 1,72$	$0,66 \pm 0,03$	$5,77 \pm 0,18$	$1,25 \pm 0,17$
3,00	$0,66 \pm 0,05$	$0,49 \pm 0,05$	$6,62 \pm 0,59$	$1,19 \pm 0,24$
4,00	$0,67 \pm 0,03$	$0,46 \pm 0,05$	$6,43 \pm 0,56$	$1,00 \pm 0,20$
5,00	$0,67 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,04$	$5,88 \pm 0,43$	$0,84 \pm 0,14$
7,50	$0,71 \pm 0,02$	$0,49 \pm 0,04$	$5,67 \pm 0,37$	$0,80 \pm 0,15$

Tripelquantenparameter				
Agaroseanteil [%]	1-a [a. u.]	$T_{2l,tq}$ [ms]	$T_{2s,tq}$ [ms]	adj. R^2
1,00	$0,71 \pm 1,30$	$6,17 \pm 2,41$	$5,44 \pm 2,21$	1,00
2,00	$0,83 \pm 1,72$	$4,37 \pm 2,76$	$3,93 \pm 2,57$	1,00
3,00	$0,34 \pm 0,05$	$6,50 \pm 0,79$	$1,83 \pm 0,35$	0,97
4,00	$0,33 \pm 0,03$	$6,50 \pm 0,62$	$1,32 \pm 0,22$	0,97
5,00	$0,33 \pm 0,02$	$6,07 \pm 0,45$	$1,08 \pm 0,15$	0,98
7,50	$0,29 \pm 0,02$	$5,27 \pm 0,45$	$0,82 \pm 0,14$	0,98

Tabelle 4.3: Auflistung der Single- und Tripelquantenparameter der TQTPPI-Messungen von ^{35}Cl bei 21,1 T mit verschiedenen Agaroseanteilen und einer NaCl-Konzentration von 154 mM

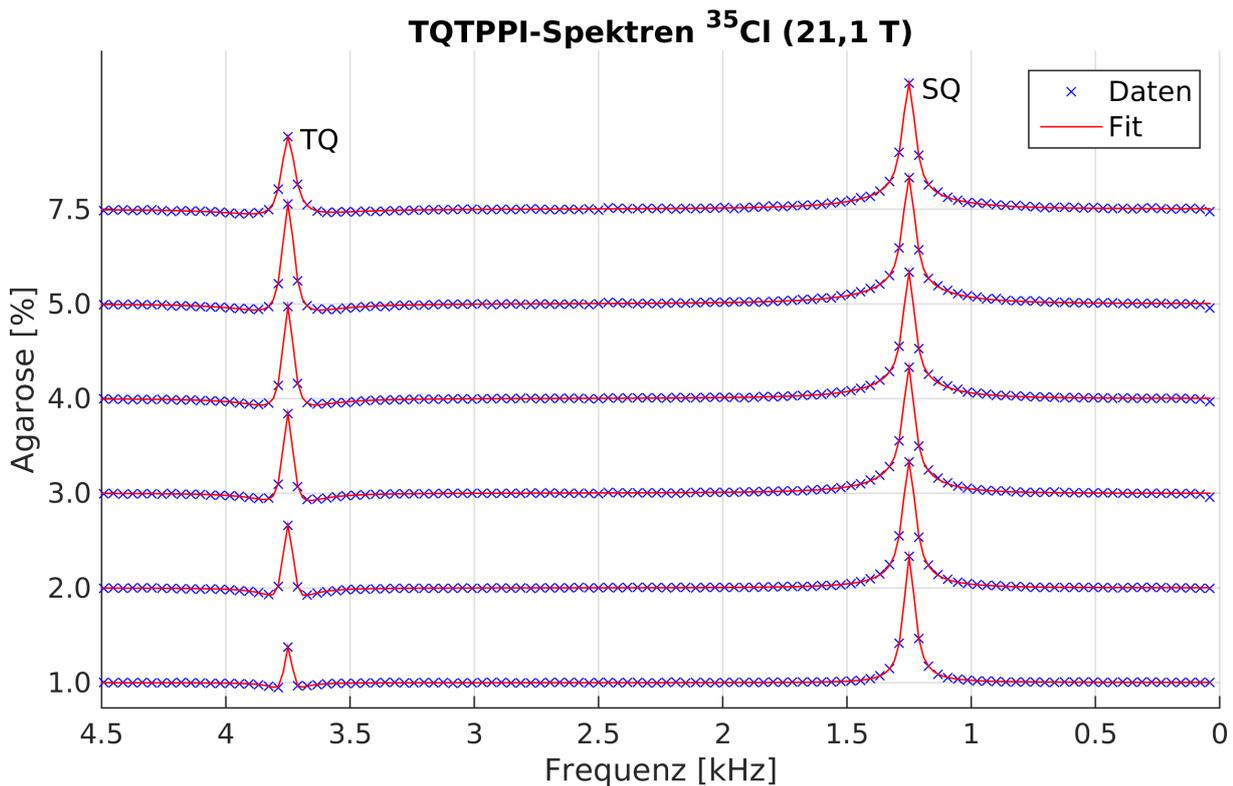


Abbildung 4.18: Gemessene TQTPPI-Spektren mit überlagerten Fitkurven von ^{35}Cl bei 21,1 T in Abhängigkeit des Agaroseanteils. SQ: Singlequantenresonanz. TQ: Tripelquantenresonanz. Mit zunehmendem Agaroseanteil stellt sich eine deutliche Erhöhung des Tripelquantenanteils ein.

gleich auf. Aufgrund der etwas größeren Fehler von $T_{2l,tq}$ ist eine quantitative Aussage in diesem Bereich sehr schwierig zu treffen. Bei weiter steigendem Agarosegehalt weisen beide Relaxationszeiten eine abnehmende Tendenz auf, wobei $T_{2l,sq}$ und $T_{2l,tq}$ stets sehr dicht beieinander liegen. Im Bereich von 3 % bis 7,5 % Agarose nimmt $T_{2l,sq}$ um 14 % und $T_{2l,tq}$ um 19 % ab.

Die schnell relaxierenden Komponenten weisen anfangs ein ähnliches Verhalten wie bei ^{23}Na auf. So liegt der Wert von $T_{2s,tq}$ über dem Wert für $T_{2s,sq}$. Auch hier zeigen sich relativ große Fehler im Bereich von 1 % bis 2 % Agarose. In diesem Bereich liegen aber beide Komponenten weit genug auseinander ohne dass sich die Fehlerbalken nennenswert überlappen, was eine quantitative Schlussfolgerung sinnvoll macht. Bis 3 % Agarose nimmt $T_{2s,sq}$ um 50 % und $T_{2s,tq}$ um 66 % ab. Ab 3 % ist dieses Verhalten etwas weniger ausgeprägt und beide Kurven nähern sich einander an. Für $T_{2s,sq}$ beträgt die weitere Abnahme bis 7,5 % Agarose 33 % und für $T_{2s,tq}$ 55 %. Für den Bereich von 1 % bis 5 % Agarose gilt $T_{2s,sq} > T_{2s,tq}$

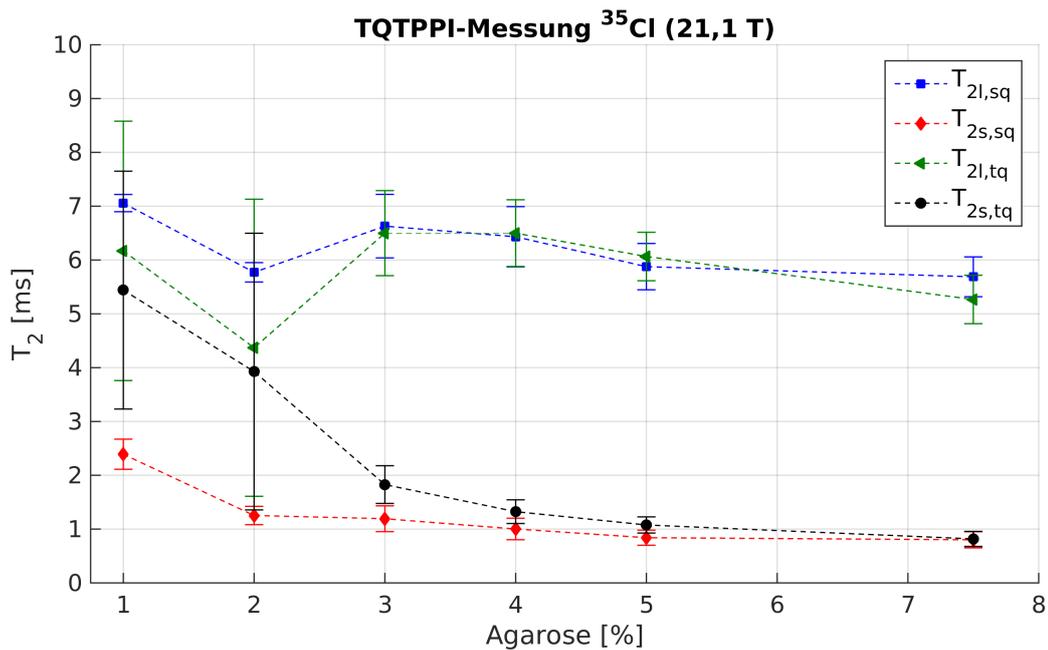


Abbildung 4.19: Abhängigkeit von $T_{2,sq}$ und $T_{2,tq}$ von ^{35}Cl bei 21,1 T vom Agaroseanteil. Blaue Kurve: Langsam relaxierende Komponente der Singlequantenrelaxation. Rote Kurve: Schnell relaxierende Komponente der Singlequantenrelaxation. Grüne Kurve: Langsam relaxierende Komponente der Tripelquantenrelaxation. Schwarze Kurve: Schnell relaxierende Komponente der Tripelquantenrelaxation. Die schnell relaxierenden Komponenten nehmen mit steigendem Agaroseanteil über den gesamten Bereich ab. Im Bereich von 1 % bis 5 % Agarose ist $T_{2s,sq} < T_{2s,tq}$. Die langsam relaxierenden Komponenten zeigen zu Beginn ein oszillatorisches Verhalten und nehmen ab 3 % Agarose ab.

Kalium

Nachfolgend wird der Einfluss der Bewegungseinschränkung auf TQTPPI-Spektren von ^{39}K untersucht. Die Daten wurden analog zu den Messreihen von ^{23}Na und ^{35}Cl ausgewertet. Wie bei den anderen beiden Kernen zeigt sich, dass der Fit bei geringem Agaroseanteil instabil wird. Im Fall von ^{39}K konnte bei 1 % Agarose keine Konvergenz der Fitroutine erreicht werden. Die restlichen ermittelten Werte inklusive der 95 % Konfidenzintervalle sind in Tabelle 4.4 aufgelistet.

Abbildung 4.20 zeigt die gewonnenen Spektren sowie die überlagerten Fitkurven in Abhängigkeit des Agaroseanteils. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur jeder zweite Messpunkt eingezeichnet. Die Singlequantenresonanz (SQ) von ^{39}K liegt bei 1,29 kHz und folglich ist die Tripelquantenresonanz (TQ) bei einem Wert von 3,87 kHz zu finden. In den Spektren sieht man, wie bei den Messungen von ^{23}Na und ^{35}Cl , eine signifikante Erhöhung des Tripelquantenanteils bei zunehmendem Agaroseanteil.

In Abbildung 4.21 sind die ermittelten Relaxationszeiten der Einzel- ($T_{2l,sq}$, blaue Kurve und $T_{2s,sq}$, rote Kurve) und Tripelquantenrelaxation ($T_{2l,tq}$, grüne Kurve und $T_{2s,tq}$, schwarze Kurve) gegenüber dem Agarosegehalt aufgetragen.

Für die langsam relaxierenden Komponenten ist der Fit von 2 % bis 7,5 % Agarose stabil. Dennoch lässt sich aus den ermittelten Werten bei Erhöhung des Agaroseanteils keine eindeutige

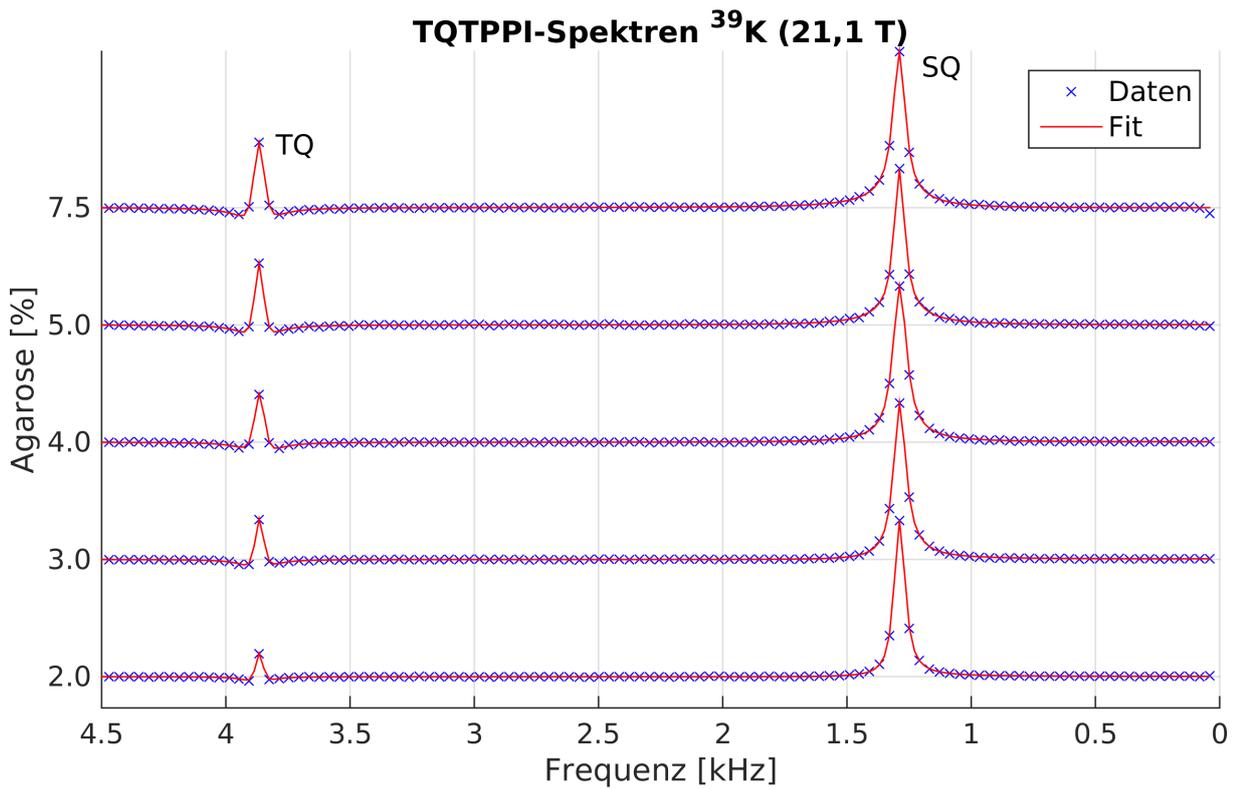


Abbildung 4.20: Gemessene TQTPPI-Spektren mit überlagerten Fitkurven von ^{39}K bei 21,1 T in Abhängigkeit des Agaroseanteils. SQ: Singlequantenresonanz. TQ: Tripelquantenresonanz. Mit zunehmendem Agaroseanteil stellt sich eine deutliche Erhöhung des Tripelquantenanteils ein.

Tendenz feststellen, man sieht jedoch ein Auseinanderdriften der beiden Kurven. Außerdem findet sich im selben Bereich $T_{2l,sq} > T_{2l,tq}$.

Werden die schnell relaxierenden Komponenten betrachtet, so ist der Wert bei 2% Agarose aufgrund des hohen Fehlers mit Vorsicht zu behandeln. Im Gegensatz zu den langsam relaxierenden Komponenten, weist die Tripelquantenkomponente $T_{2s,tq}$ stets höhere Werte auf als $T_{2s,sq}$ ($T_{2s,sq} < T_{2s,tq}$). Im Bereich von 3% bis 7,5% lässt sich eine Abnahme von $T_{2s,sq}$ um 50% und von $T_{2s,tq}$ um 25% feststellen. Die Größenordnung dieses Verhalten deckt sich sehr gut mit dem von $T_{2s,sq}$ und $T_{2s,tq}$ von ^{35}Cl . Die ermittelten Werte bei 2% Agarose weisen aufgrund der Instabilität des Fits erhebliche Fehler auf und wurden deshalb nicht weiter berücksichtigt.

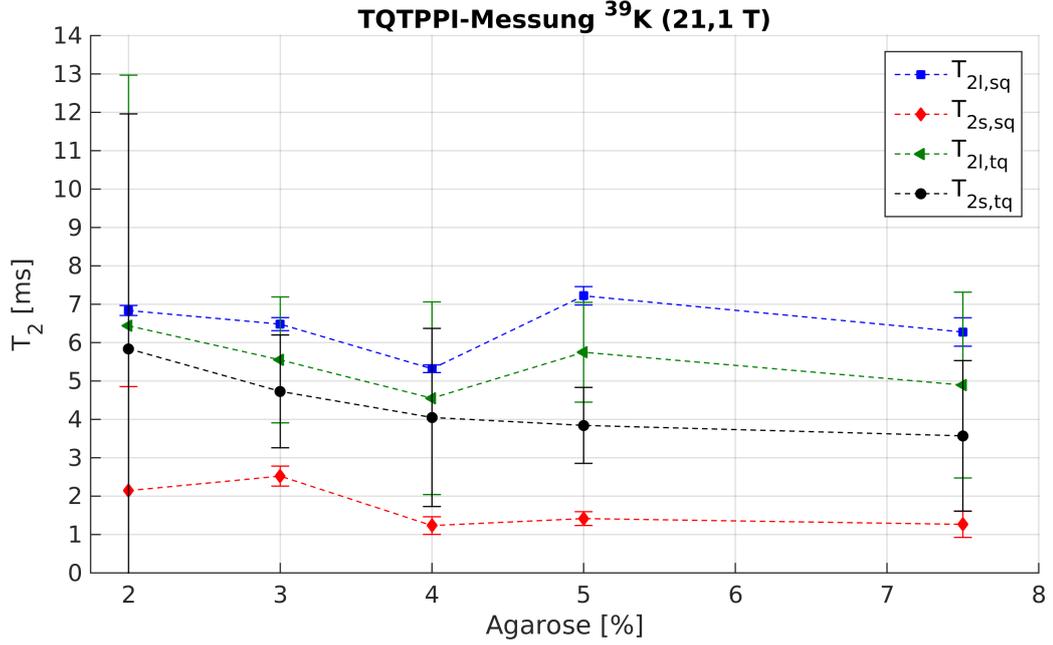


Abbildung 4.21: Abhängigkeit von $T_{2,sq}$ und $T_{2,tq}$ von ^{39}K bei 21,1 T vom Agaroseanteil. Blaue Kurve: Langsam relaxierende Komponente der Singlequantenrelaxation. Rote Kurve: Schnell relaxierende Komponente der Singlequantenrelaxation. Grüne Kurve: Langsam relaxierende Komponente der Tripelquantenrelaxation. Schwarze Kurve: Schnell relaxierende Komponente der Tripelquantenrelaxation. Die schnell relaxierenden Komponenten nehmen mit steigendem Agaroseanteil über den gesamten Bereich ab. Im Bereich von 2% bis 7,5% Agarose ist $T_{2s,sq} < T_{2s,tq}$. Die langsam relaxierenden Komponenten zeigen ein oszillatorisches Verhalten. Trotzdem findet man: $T_{2s,sq} > T_{2s,tq}$

Singlequantenparameter

Agaroseanteil [%]	a [a. u.]	b [a. u.]	T_{2l} [ms]	T_{2s} [ms]
2,00	$0,35 \pm 4,82$	$0,97 \pm 0,03$	$6,84 \pm 0,13$	$2,14 \pm 2,71$
3,00	$0,36 \pm 0,87$	$0,71 \pm 0,04$	$6,48 \pm 0,17$	$2,52 \pm 0,26$
4,00	$0,26 \pm 1,85$	$0,82 \pm 0,02$	$5,32 \pm 0,10$	$1,23 \pm 0,23$
5,00	$0,49 \pm 0,29$	$0,62 \pm 0,03$	$7,22 \pm 0,24$	$1,42 \pm 0,18$
7,50	$0,41 \pm 0,72$	$0,66 \pm 0,05$	$6,28 \pm 0,37$	$1,26 \pm 0,34$

Tripelquantenparameter

Agaroseanteil [%]	1-a [a. u.]	$T_{2l,tq}$ [ms]	$T_{2s,tq}$ [ms]	adj. R^2
2,00	$0,65 \pm 4,82$	$6,44 \pm 6,53$	$5,84 \pm 6,12$	1,00
3,00	$0,74 \pm 0,87$	$5,55 \pm 1,64$	$4,73 \pm 1,47$	1,00
4,00	$0,84 \pm 1,85$	$4,55 \pm 2,51$	$4,05 \pm 2,32$	1,00
5,00	$0,51 \pm 0,29$	$5,75 \pm 1,30$	$3,84 \pm 0,99$	1,00
7,50	$0,59 \pm 0,72$	$4,89 \pm 2,42$	$3,57 \pm 1,96$	0,99

Tabelle 4.4: Auflistung der Single- und Tripelquantenparameter der TQTPPI-Messungen von ^{39}K bei 21,1 T mit verschiedenen Agaroseanteilen

Vergleich des Tripel- und Singlequantenanteils der einzelnen Kerne

Zum Abschluss dieses Abschnitts wird der relative Anteil der Tripel- (TQ) gegenüber den Singlequantenresonanzen (SQ) der einzelnen Kerne verglichen. Das Verhältnis TQ/SQ für jeden gemessenen Kern ist in Abbildung 4.22 graphisch dargestellt. Die blaue Kurve gibt das Ergebnis aus den ^{23}Na -Messungen bei 9,4 T wieder. Die ^{23}Na -Messungen bei 21,1 T werden durch die rote Kurve dargestellt. Grün repräsentiert das TQ/SQ-Verhältnis der ^{35}Cl -Messungen bei 21,1 T und schwarz das Ergebnis der ^{39}K -Messungen bei 21,1 T. Als zusätzliche Information sind die ermittelten Werte noch in Tabelle 4.5 aufgelistet.

Wie man in Abbildung 4.22 sieht nimmt der Wert TQ/SQ bei steigendem Agaroseanteil für alle drei Kerne zu. Für beide ^{23}Na -Messungen und für die ^{39}K -Messung sind die Werte in etwa gleich groß. Zwischen 3% und 5% Agarose weist die Kurve für ^{23}Na bei 21,1 T eine kleine Fluktuation auf. Hier nimmt das Verhältnis kurzfristig ab, steigt aber dann wieder mit dem Agarosegehalt auf den Maximalwert von 0,34 an. Bei einer Feldstärke von 9,4 T steigt das Verhältnis kontinuierlich von 0,08 bis 0,46 an. Für ^{39}K ist der Verlauf bis 5% kontinuierlich und die Werte nehmen linear mit dem Agarosegehalt zu. Von 5% bis 7,5% lässt sich noch eine kleine Steigerung feststellen und es stellt sich ein Maximalwert von 0,40 ein.

^{35}Cl bildet den größten TQ-Anteil aus. Hier steigt der Wert von TQ/SQ von dem Ausgangswert 0,23, welcher fast dem dreifachen Wert für ^{23}Na entspricht, linear mit dem Agarosegehalt an. Der Maximalwert von 0,74 wird bei 5% Agarose erreicht. Anschließend fällt das Verhältnis leicht auf 0,67 ab.

Agarose [%]	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	7,50
(9,4 T) ^{23}Na	0,08	0,19	0,26	0,34	0,42	0,46
(21,1 T) ^{23}Na	0,08	0,18	0,25	0,17	0,24	0,34
(21,1 T) ^{35}Cl	0,23	0,34	0,51	0,62	0,74	0,67
(21,1 T) ^{39}K	0,05	0,12	0,21	0,26	0,39	0,40

Tabelle 4.5: Auflistung des relativen Tripelquantenanteils von ^{23}Na , ^{35}Cl und ^{39}K in Abhängigkeit des Agarosegehalts. Mit zunehmendem Agaroseanteil lässt sich bei jedem Kern eine deutliche Zunahme des TQ-Anteils feststellen.

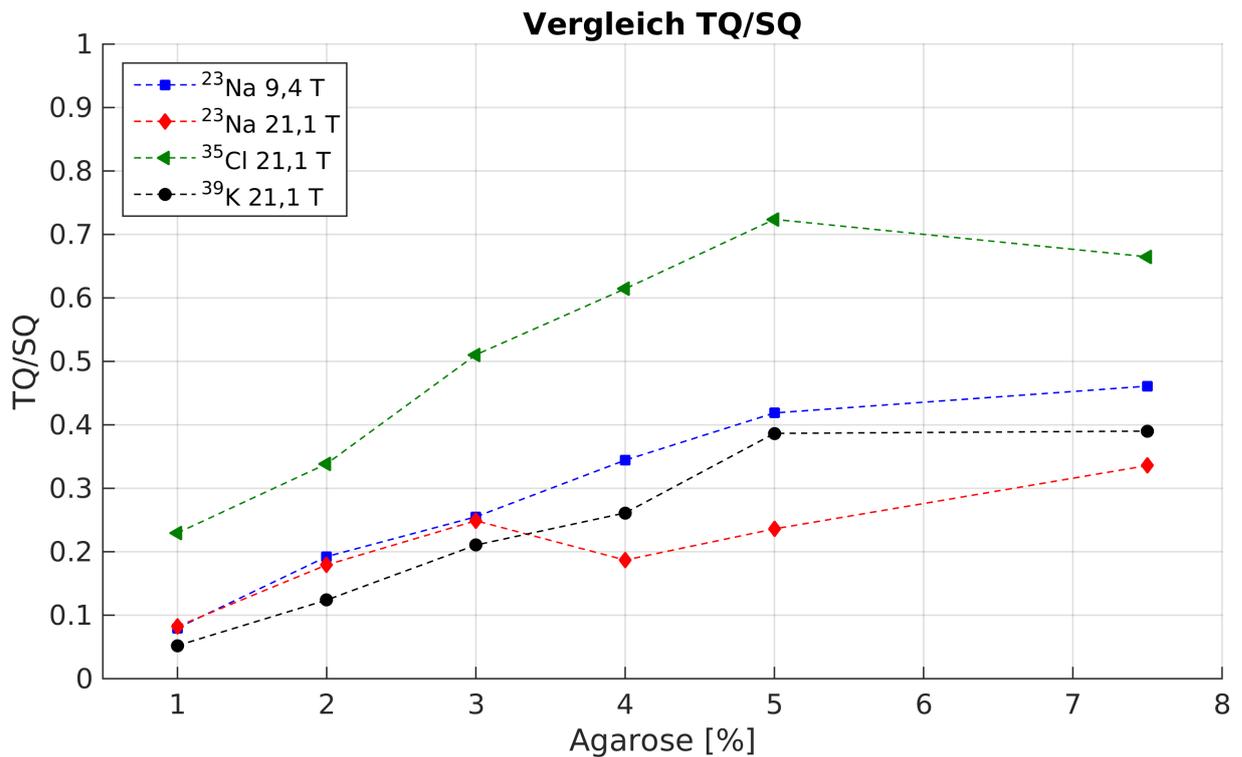


Abbildung 4.22: Änderung des relativen Anteils der Tripelquantenkohärenzen von ^{23}Na (blau = 9,4 T, rot = 21,1 T), ^{35}Cl (grün) und ^{39}K (schwarz) in Abhängigkeit des Agaroseanteils. Steigt der Agarosegehalt, so nimmt auch TQ/SQ von allen drei Kernen zu.

4.3.2 Variation der Ionenkonzentration

Für die folgenden Messungen wurden Proben mit einer Ionenkonzentration von 5 mM bis 154 mM und einem Agaroseanteil von 7,5% verwendet. Zuerst wird auf ^{23}Na bei einer Feldstärke von 9,4 T eingegangen. Anschließend folgen die Messungen bei 21,1 T an ^{23}Na , ^{35}Cl und ^{39}K . Die Betrachtung des Verhältnisses TQ/SQ der einzelnen Kerne ist am Ende dieses Abschnitts zu finden. Bei abfallender Ionenkonzentration ist mit einem Anstieg der Korrelationszeit zu rechnen. Da dies derselbe Effekt ist wie bei steigendem Agarosegehalt wird die Ionenkonzentrationsreihe immer von hohen zu niedrigen Konzentrationen betrachtet.

Natrium

Die wichtigsten Fitparameter dieser Messreihe sind inklusive der 95% Konfidenzintervalle in Tabelle 4.6 aufgelistet. Abbildung 4.23 zeigt die aufgenommenen Spektren mit den überlagerten Fitkurven. Entlang der y-Achse sind die verwendeten Konzentrationen aufgetragen. Da alle Messparameter identisch zu denen der Messreihe mit Agarose sind, sind auch die Resonanzfrequenzen identisch. Die SQ-Resonanz liegt demnach bei 1,25 kHz und die TQ-Resonanz bei 3,75 kHz. Es lässt sich eine deutliche Zunahme des TQ-Anteils bei sich verringernder Ionenkonzentration feststellen.

Singlequantenparameter				
NaCl [mM]	a [a. u.]	b [a. u.]	T_{2l} [ms]	T_{2s} [ms]
5,00	$0,58 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,03$	$8,72 \pm 0,41$	$1,03 \pm 0,16$
15,00	$0,68 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,01$	$15,40 \pm 0,28$	$1,63 \pm 0,07$
35,00	$0,68 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,01$	$15,28 \pm 0,21$	$1,96 \pm 0,07$
55,00	$0,69 \pm < 10^{-2}$	$0,45 \pm < 10^{-2}$	$17,69 \pm 0,17$	$2,51 \pm 0,05$
75,00	$0,68 \pm < 10^{-2}$	$0,46 \pm 0,01$	$17,67 \pm 0,17$	$2,57 \pm 0,22$
95,00	$0,65 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,01$	$15,00 \pm 0,17$	$2,49 \pm 0,07$
125,00	$0,66 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,01$	$16,03 \pm 0,18$	$2,89 \pm 0,07$
154,00	$0,65 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,01$	$16,03 \pm 0,15$	$3,10 \pm 0,08$

Tripelquantenparameter				
NaCl [mM]	1-a [a. u.]	$T_{2l,tq}$ [ms]	$T_{2s,tq}$ [ms]	adj. R^2
5,00	$0,42 \pm 0,03$	$8,04 \pm 0,59$	$2,50 \pm 0,27$	0,98
15,00	$0,32 \pm 0,01$	$15,73 \pm 0,29$	$2,21 \pm 0,08$	1,00
35,00	$0,32 \pm 0,01$	$15,75 \pm 0,27$	$3,06 \pm 0,09$	1,00
55,00	$0,31 \pm < 10^{-2}$	$18,18 \pm 0,21$	$3,45 \pm 0,07$	1,00
75,00	$0,32 \pm < 10^{-2}$	$17,73 \pm 0,22$	$3,92 \pm 0,08$	1,00
95,00	$0,35 \pm 0,01$	$14,79 \pm 0,28$	$4,59 \pm 0,13$	1,00
125,00	$0,34 \pm 0,01$	$15,88 \pm 0,29$	$5,06 \pm 0,14$	1,00
154,00	$0,35 \pm 0,01$	$15,80 \pm 0,31$	$5,95 \pm 0,16$	1,00

Tabelle 4.6: Auflistung der Single- und Tripelquantenparameter der TQTPPI-Messungen von ^{23}Na bei 9,4 T mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen

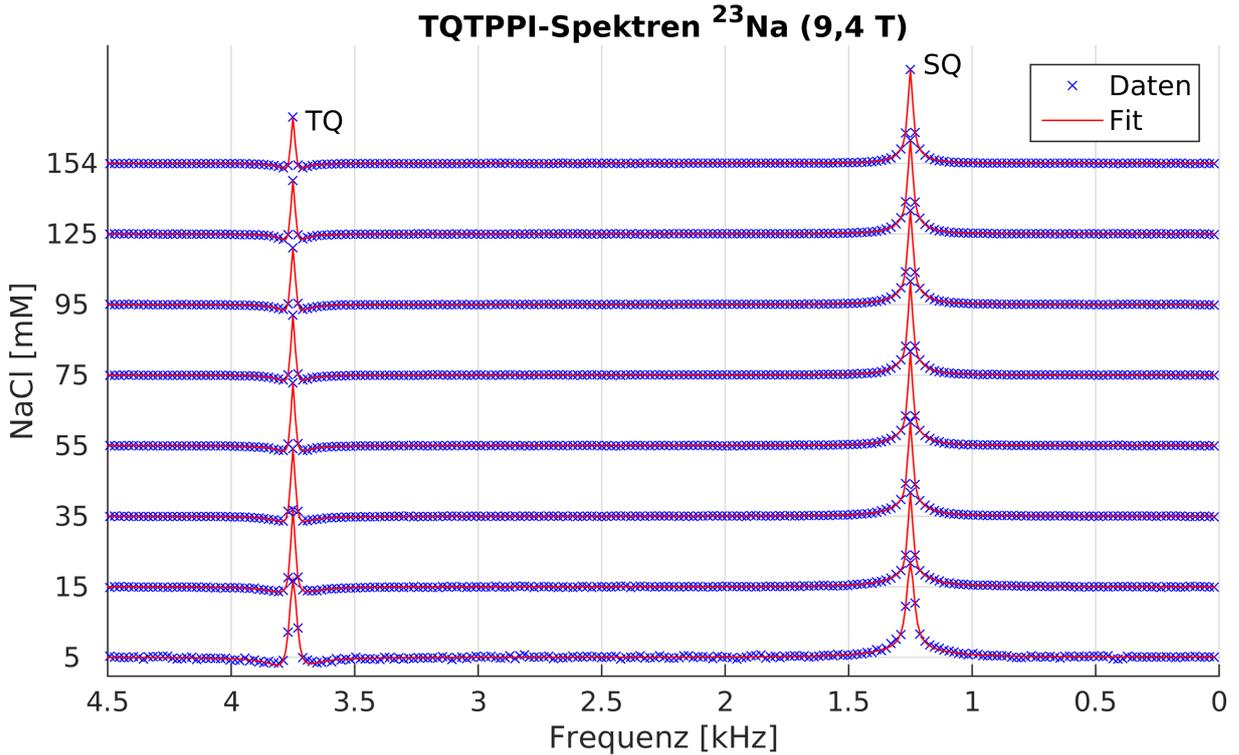


Abbildung 4.23: Gemessene TQTPPI-Spektren mit überlagerten Fitkurven von ^{23}Na bei 9,4 T in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration. Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur jeder zweite Messpunkt abgebildet. SQ: Singlequantenresonanz. TQ: Tripelquantenresonanz. Mit abnehmender Konzentration stellt sich weitere deutliche Erhöhung des Tripelquantenanteils ein.

Die Werte in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration für die langsam relaxierenden Komponenten der SQ- und TQ-Übergänge sind Abbildung 4.15 aufgetragen. Alle Bezeichnungen sind analog zu den allen vorherigen Messungen gewählt. Die Singlequantenparameter $T_{2l,sq}$ und $T_{2s,sq}$ werden durch die blaue und rote Kurve dargestellt. Als Darstellung für die Tripelquantenparameter $T_{2l,tq}$ $T_{2s,tq}$ dienen wieder die grüne und schwarze Kurve.

Bei der Beobachtung des Verhaltens der langsam relaxierenden Komponenten fällt auf, dass $T_{2l,sq}$ und $T_{2l,st}$ stets sehr dicht zusammenliegen. Beide Parameter stagnieren zwischen 154 mM und 125 mM und fallen bis 95 mM leicht ab. $T_{2l,sq}$ fällt um 6 % und $T_{2l,tq}$ um 7 %. Im Anschluss steigen beide Komponenten bis 55 mM nochmal leicht an, wobei dieser Anstieg bei $T_{2l,sq}$ 15 % und bei $T_{2l,tq}$ 17 % beträgt. Unter weiterer Verringerung der Ionenkonzentration fallen beide Werte, $T_{2l,sq}$ um 14 % und $T_{2l,tq}$ um 13 %, nochmals ab und stagnieren bis 15 mM. Es folgt eine signifikanter Abfall beim Reduzieren der Konzentration auf 5 mM. Für $T_{2l,sq}$ verringert sich der Wert um 43 % und für $T_{2l,tq}$ um 49 %.

Das Verhalten für die schnell relaxierenden Komponenten gestaltet sich wie folgt: $T_{2s,sq}$ fällt im Bereich von 155 mM bis 95 mM um 20 % ab, stagniert dann bis zu einer Konzentration von 55 mM und fällt bis 5 mM um weitere 59 %. Bei $T_{2s,tq}$ findet man bis 15 mM ein mit der Konzentration linear abnehmendes Verhalten. Hier beträgt die gesamte Abnahme von $T_{2s,tq}$ 63 %. Bis 5 mM steigt $T_{2s,tq}$ nochmals um 11 % an. Es lässt sich wieder $T_{2s,tq} > T_{2s,sq}$ beobachten.

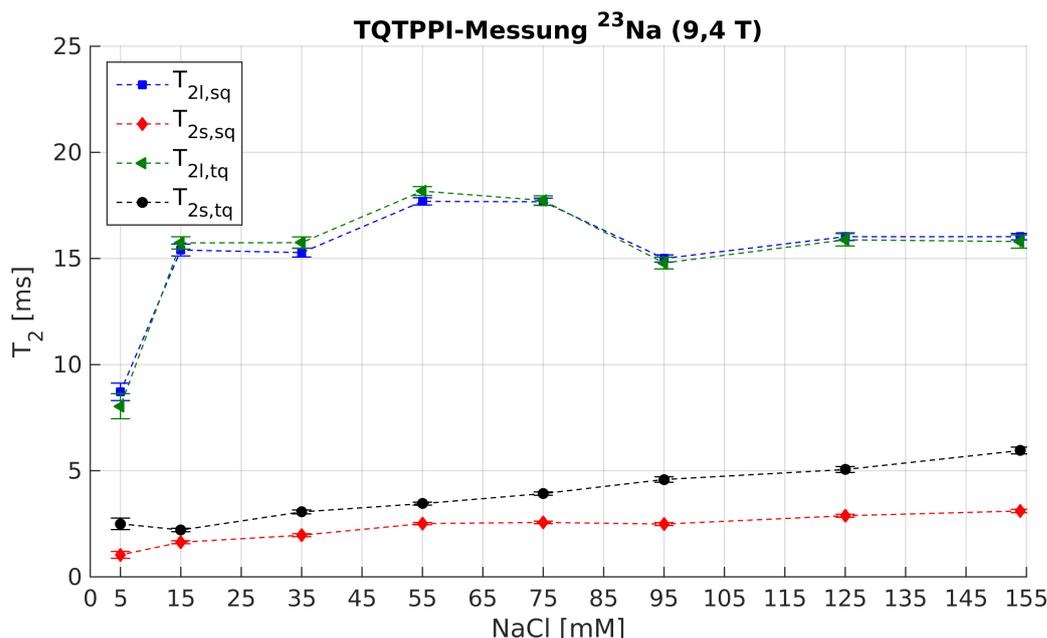


Abbildung 4.24: Abhängigkeit von $T_{2,sq}$ und $T_{2,tq}$ von ^{23}Na bei 9,4 T von der Ionenkonzentration. Blaue Kurve: Langsam relaxierende Komponente der Singlequantenrelaxation. Rote Kurve: Schnell relaxierende Komponente der Singlequantenrelaxation. Grüne Kurve: Langsam relaxierende Komponente der Tripelquantenrelaxation. Schwarze Kurve: Schnell relaxierende Komponente der Tripelquantenrelaxation. Die schnell relaxierenden Komponenten nehmen mit fallender Konzentration fast über den gesamten Bereich ab. Einzig $T_{2s,tq}$ steigt zum Schluss nochmal etwas an. Über die gesamte Messreihe hinweg ist $T_{2s,sq} < T_{2s,tq}$. Die langsam relaxierenden Komponenten zeigen ein oszillatorisches Verhalten. Erst bei einer Konzentration < 15 mM fallen beide Komponenten ab.

Natrium bei 21,1 T

Alle relevanten aus dem Fit extrahierten Parameter für die ^{23}Na -Messungen bei 21,1 T sind in Tabelle 4.7 aufgelistet. Abbildung 4.25 zeigt die aus den TQTPPI-Messungen gewonnenen Spektren mit der Überlagerung der ermittelten Fitkurven. Um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten wurde hier nur jeder zweite Datenpunkt abgebildet.

Aus Abbildung 4.25 geht hervor, dass eine Verringerung der NaCl-Konzentration von 154 mM auf 5 mM zu einer deutlichen Zunahme des Tripel- gegenüber dem Singlequantenanteil führt. In Tabelle 4.7 ist auch zu sehen, dass, im Gegensatz zu den Messungen mit unterschiedlichen Agaroseanteilen, die Fitroutine für alle Messungen Werte mit akzeptabler Streuung liefert.

Alle Relaxationsparameter der Single- und Tripelquantenkohärenzen in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration sind in Abbildung 4.26 aufgetragen. $T_{2l,sq}$ (blau) und $T_{2s,sq}$ (rot) bezeichnen die langsam und schnell relaxierenden Komponenten der Einquantenkohärenzen. $T_{2l,tq}$ (grün) und $T_{2s,tq}$ bezeichnen die Relaxationskonstanten der Tripelquantenkohärenzen. Als Erstes werden die langsam relaxierenden Komponenten betrachtet.

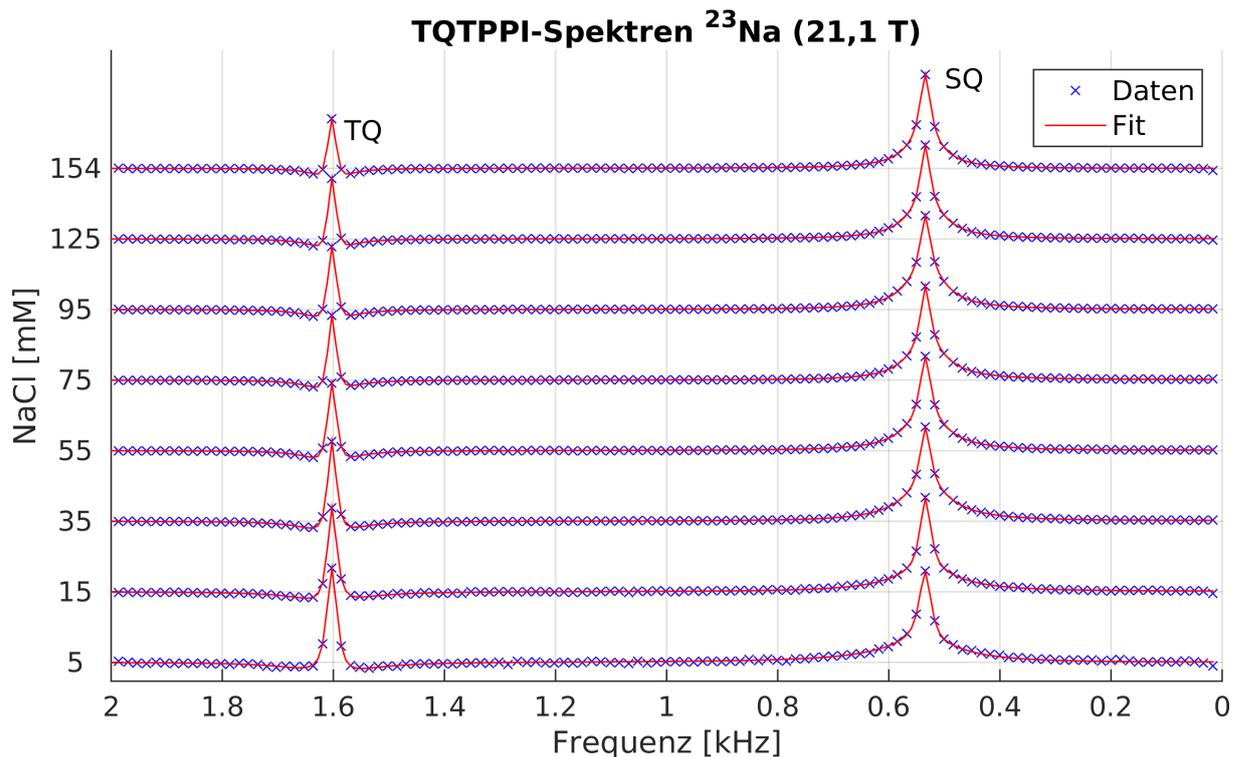


Abbildung 4.25: Gemessene TQTPPI-Spektren mit überlagerten Fitkurven von ^{23}Na bei 21,1 T in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration. Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur jeder zweite Messpunkt abgebildet. Mit abnehmender Konzentration stellt sich weitere deutliche Erhöhung des Tripelquantenanteils ein.

Bei abnehmender NaCl-Konzentration sind die Werte für $T_{2l,sq}$ und $T_{2l,tq}$ bis zu einer Konzentration von 95 mM in etwa gleich groß und sie schwanken zwischen 16,45 ms und 19,05 ms. Wird die Konzentration weiter verringert so nehmen beide Relaxationszeiten ab, wobei $T_{2l,sq}$ um 58 % und $T_{2l,tq}$ um 25 % abnimmt und die beiden Komponenten auseinanderdriften. Sobald die Aufspaltung erfolgt ist, lässt sich $T_{2l,sq} < T_{2l,tq}$ beobachten.

Der Verlauf der schnell relaxierenden Komponente der Single- und Tripelquantenkohärenzen verhält sich ähnlich zu dem bei 9,4 T. Bei einer Konzentration von 154 mM beträgt der Unterschied zwischen $T_{2s,sq}$ und $T_{2s,tq}$ noch 2,96 ms. Mit abnehmender Konzentration fallen die Werte von $T_{2s,sq}$ und $T_{2s,tq}$ streng monoton. Dabei nimmt $T_{2s,tq}$ stärker ab als $T_{2s,sq}$ und die beiden Kurven nähern sich einander an. Insgesamt nimmt $T_{2s,sq}$, bei einer Verringerung der NaCl-Konzentration von 154 mM auf 5 mM, um 56 % und $T_{2s,tq}$ um 68 % ab. Während der gesamten Messreihe ist $T_{2s,sq} < T_{2s,tq}$

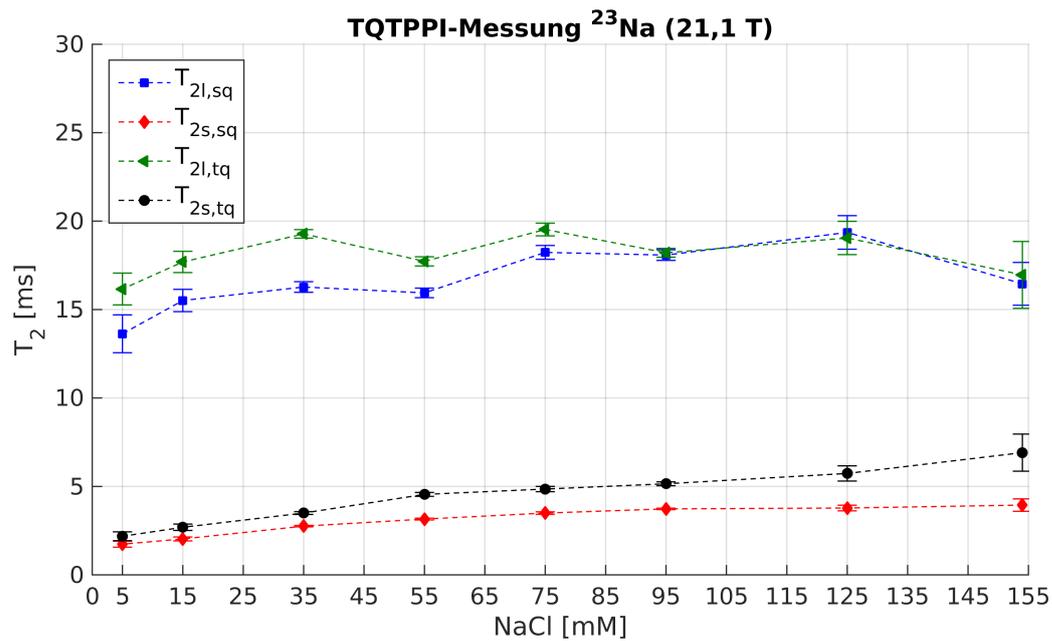


Abbildung 4.26: Abhängigkeit von $T_{2,sq}$ und $T_{2,tq}$ von ^{23}Na bei 21,1 T von der Ionenkonzentration. Blaue Kurve: Langsam relaxierende Komponente der Singlequantenrelaxation. Rote Kurve: Schnell relaxierende Komponente der Singlequantenrelaxation. Grüne Kurve: Langsam relaxierende Komponente der Tripelquantenrelaxation. Schwarze Kurve: Schnell relaxierende Komponente der Tripelquantenrelaxation. Die schnell relaxierenden Komponenten nehmen mit fallender Konzentration über den gesamten Bereich ab und über die gesamte Messreihe hinweg ist $T_{2s,sq} < T_{2s,tq}$. Die langsam relaxierenden Komponenten zeigen anfangs Schwankungen. Bei einer Konzentration < 95 mM spalten die Kurven auf und streben niedrigeren Werten entgegen. Sobald die Aufspaltung erfolgt ist, beobachtet man $T_{2l,sq} < T_{2l,tq}$

Singlequantenparameter				
NaCl [mM]	a [a. u.]	b [a. u.]	T _{2l} [ms]	T _{2s} [ms]
5,00	0,70 ± 0,01	0,32 ± 0,03	13,63 ± 1,07	1,73 ± 0,17
15,00	0,71 ± 0,01	0,34 ± 0,02	15,52 ± 0,63	2,03 ± 0,11
35,00	0,73 ± < 10 ⁻²	0,27 ± 0,01	16,28 ± 0,30	2,75 ± 0,04
55,00	0,71 ± 0,01	0,31 ± 0,01	15,94 ± 0,27	3,15 ± 0,05
75,00	0,72 ± 0,01	0,28 ± 0,01	18,23 ± 0,39	3,49 ± 0,07
95,00	0,72 ± < 10 ⁻²	0,24 ± 0,01	18,08 ± 0,30	3,73 ± 0,04
125,00	0,70 ± 0,02	0,28 ± 0,02	19,36 ± 0,95	3,78 ± 0,16
154,00	0,67 ± 0,06	0,37 ± 0,04	16,45 ± 1,21	3,95 ± 0,35

Tripelquantenparameter				
NaCl [mM]	1-a [a. u.]	T _{2l,tq} [ms]	T _{2s,tq} [ms]	adj. R ²
5,00	0,30 ± 0,01	16,16 ± 0,90	2,18 ± 0,25	0,98
15,00	0,29 ± 0,01	17,69 ± 0,60	2,69 ± 0,18	0,99
35,00	0,27 ± < 10 ⁻²	19,27 ± 0,24	3,50 ± 0,08	1,00
55,00	0,29 ± 0,01	17,72 ± 0,26	4,55 ± 0,11	1,00
75,00	0,28 ± 0,01	19,53 ± 0,36	4,85 ± 0,15	1,00
95,00	0,28 ± < 10 ⁻²	18,21 ± 0,25	5,15 ± 0,11	1,00
125,00	0,30 ± 0,02	19,05 ± 0,94	5,73 ± 0,43	1,00
154,00	0,33 ± 0,06	16,96 ± 1,89	6,91 ± 1,05	0,99

Tabelle 4.7: Auflistung der Single- und Tripelquantenparameter der TQTPPI-Messungen von ²³Na bei 2,1 T mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen und einem Agaroseanteil von 7,5 %

Chlor

Als Nächstes wird der Einfluss einer abnehmenden Ionenkonzentration auf die TQTPPI-Spektren von ³⁵Cl bei 21,1 T untersucht. Abbildung 4.27 zeigt die gemessenen Spektren in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration mit der Überlagerung der Fitkurven. Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit ist nur jeder zweite Messpunkt dargestellt. Die dazugehörigen Fitwerte mit den 95 %-Konfidenzintervallen sind in Tabelle 4.8 aufgelistet. Betrachtet man die Spektren so sieht man eine deutliche Zunahme des Tripelquantenanteils bei abnehmender Ionenkonzentration. Die Messung von 5 mM NaCl stellt selbst bei 21,1 T eine Herausforderung dar. Das SNR ist in dieser Messung sehr niedrig, was sich auch in höheren Fehlern beim Fitten der Daten niederschlägt.

Der Vergleich zwischen den Relaxationszeiten der Single- und Tripelquantenübergänge ist in Abbildung 4.28 zu sehen. Die Betrachtung der langsam relaxierenden Komponenten bei 154 mM zeigt, dass beide in etwa den gleichen Wert annehmen. Bei einer Verringerung der Ionenkonzentration fallen die beiden Relaxationszeiten zunächst um 39 % ab und liegen bis 35 mM im selben Wertebereich. Bis 15 mM folgt eine weitere Abnahme beider Kurven und T_{2l,sq} nimmt um 28 %, T_{2l,tq} um 32 % ab. Eine Aufspaltung der beiden Kurven kann nicht beobachtet werden. Wird die Ionenkonzentration weiter verringert so scheint sich eine weitere Abnahme beider Relaxationszeiten zu ergeben. Aufgrund des schlechten SNRs bei 5 mM ist der Fit jedoch instabil und quantitative Aussagen sind kaum möglich.

Bei den beiden schnell relaxierenden Komponenten T_{2s,sq} und T_{2s,tq} zeigt der Vergleich einen,

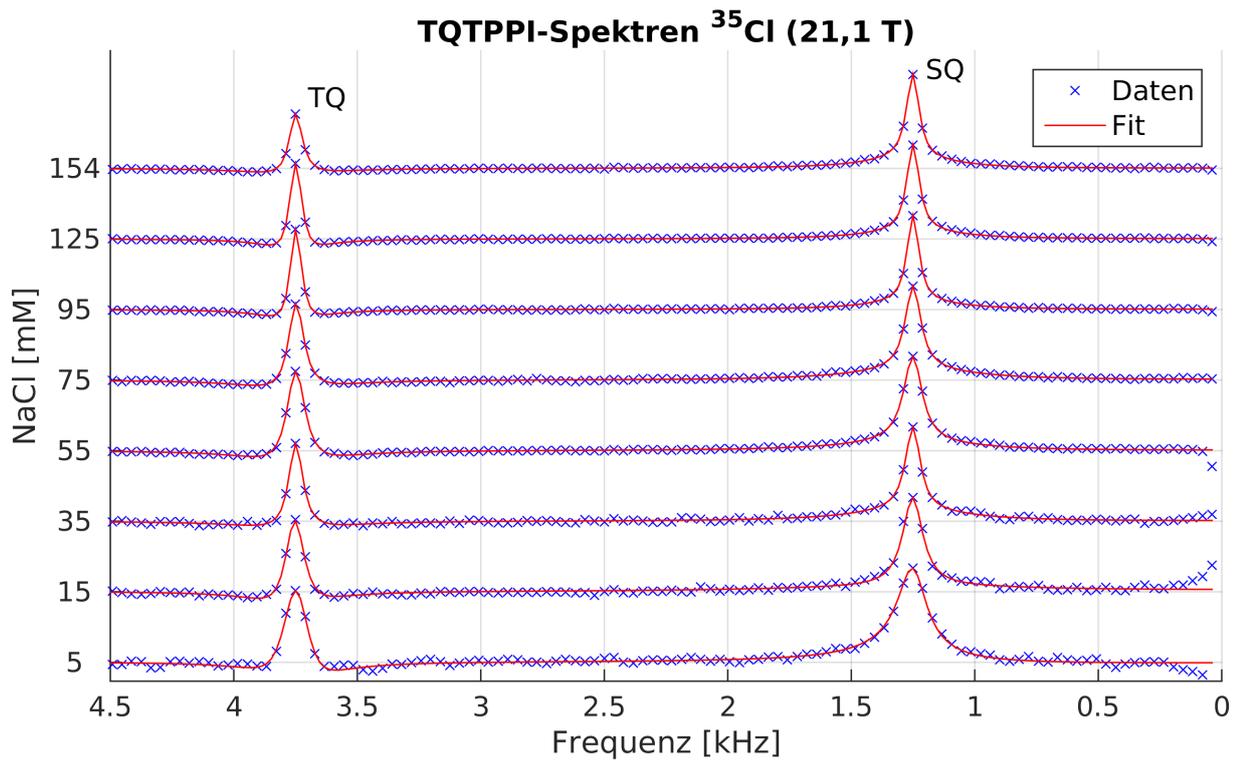


Abbildung 4.27: Gemessene TQTPPI-Spektren mit überlagerten Fitkurven von ^{35}Cl bei 21,1 T in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration. Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur jeder zweite Messpunkt abgebildet. Mit abnehmender Konzentration stellt sich weitere deutliche Erhöhung des Tripelquantenanteils ein.

über einen großen Konzentrationsbereich, ähnlichen Wertebereich beider Parameter. Erst bei einer Reduktion der Ionenkonzentration von 35 mM auf 15 mM tritt eine nennenswerte Änderung ein. Die beiden Kurven driften merklich auseinander und $T_{2s,tq}$ nimmt um 39 % zu, während $T_{2s,sq}$ um 61 % abnimmt. Wie bereits erwähnt verhindert das schlechte SNR bei 5 mM verlässliche quantitative Aussagen. Man findet aber über den gesamten Bereich $T_{2s,sq} < T_{2s,tq}$

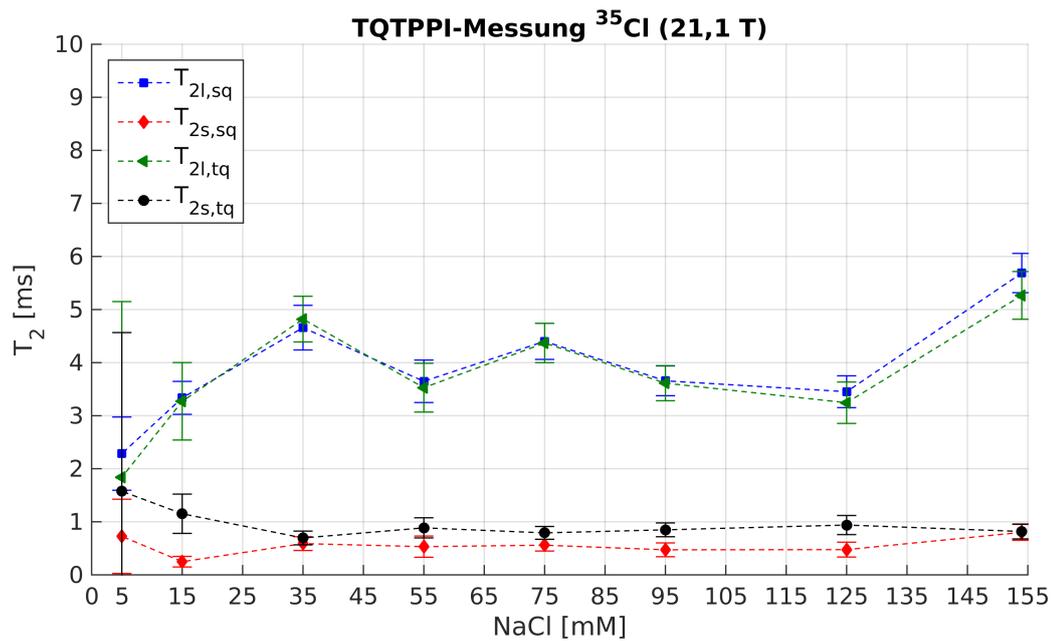


Abbildung 4.28: Abhängigkeit von $T_{2,sq}$ und $T_{2,tq}$ von ^{35}Cl bei 21,1 T von der Ionenkonzentration. Blaue Kurve: Langsam relaxierende Komponente der Singlequantenrelaxation. Rote Kurve: Schnell relaxierende Komponente der Singlequantenrelaxation. Grüne Kurve: Langsam relaxierende Komponente der Tripelquantenrelaxation. Schwarze Kurve: Schnell relaxierende Komponente der Tripelquantenrelaxation. Die schnell relaxierenden Komponenten bleiben mit fallender Konzentration fast über den gesamten Bereich unverändert und nehmen bei einer Konzentration < 35 mM zu. Über die gesamte Messreihe hinweg ist $T_{2s,sq} < T_{2s,tq}$. Die langsam relaxierenden Komponenten zeigen bis zu einer Konzentration von 35 mM kein eindeutiges Verhalten. Fällt die Konzentration weiter so nehmen beide Komponenten ab. Eine Aufspaltung kann nicht beobachtet werden.

Singlequantenparameter				
NaCl [mM]	a [a. u.]	b [a. u.]	T _{2l} [ms]	T _{2s} [ms]
5,00	0,18 ± 3,52	0,63 ± 0,36	2,28 ± 0,69	0,73 ± 0,70
15,00	0,64 ± 0,11	0,46 ± 0,06	3,34 ± 0,31	0,23 ± 0,10
35,00	0,69 ± 0,03	0,44 ± 0,04	4,66 ± 0,42	0,59 ± 0,13
55,00	0,60 ± 0,05	0,53 ± 0,07	3,65 ± 0,40	0,53 ± 0,20
75,00	0,67 ± 0,03	0,45 ± 0,04	4,40 ± 0,34	0,56 ± 0,11
95,00	0,62 ± 0,04	0,52 ± 0,05	3,67 ± 0,28	0,47 ± 0,13
125,00	0,60 ± 0,05	0,52 ± 0,05	3,45 ± 0,30	0,48 ± 0,14
154,00	0,71 ± 0,02	0,49 ± 0,04	5,67 ± 0,37	0,80 ± 0,15

Tripelquantenparameter				
NaCl [mM]	1-a [a. u.]	T _{2l,tq} [ms]	T _{2s,tq} [ms]	adj. R ²
5,00	0,82 ± 3,52	1,84 ± 3,31	1,53 ± 2,99	0,97
15,00	0,36 ± 0,11	3,27 ± 0,73	1,15 ± 0,37	0,95
35,00	0,31 ± 0,03	4,82 ± 0,43	0,70 ± 0,13	0,97
55,00	0,40 ± 0,05	3,53 ± 0,46	0,89 ± 0,19	0,98
75,00	0,33 ± 0,03	4,37 ± 0,37	0,79 ± 0,12	0,98
95,00	0,38 ± 0,04	3,61 ± 0,33	0,85 ± 0,13	0,98
125,00	0,40 ± 0,05	3,24 ± 0,39	0,94 ± 0,18	0,97
154,00	0,29 ± 0,02	5,27 ± 0,45	0,82 ± 0,14	0,98

Tabelle 4.8: Auflistung der Single- und Tripelquantenparameter der TQTPPI-Messungen von ³⁵Cl bei 21,1 T mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen und einem Agaroseanteil von 7,5 %

Kalium

Der nachfolgende Teil enthält die Ergebnisse der Messreihe von ³⁹K bei 21,1 T unter dem Einfluss einer abnehmenden KCl-Konzentration. In Tabelle 4.9 sind alle ermittelten Werte inklusive der 95 % Konfidenzintervalle aufgelistet. Die aufgenommenen Spektren sowie die den Messdaten überlagerten Fitkurven sind in Abhängigkeit der Ionenkonzentration in Abbildung 4.20 zu sehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur jeder zweite Messwert abgebildet. Bei der Betrachtung der Spektren stellt man bei Abnehmender KCl-Konzentration eine, gegenüber des Singlequantenanteils, deutliche Zunahme des Tripelquantenanteils fest.

Die langsam relaxierenden Komponenten T_{2l,sq} und T_{2l,tq} sind als blaue bzw. grüne Kurven in Abbildung 4.30 gegenüber der Ionenkonzentration aufgetragen. T_{2l,sq} zeigt über die gesamte Messreihe ein oszillierendes Verhalten währenddessen eine Abnahme um 30 % erfolgt. Der Verlauf von T_{2l,tq} sieht ähnlich aus. Der Unterschied zu T_{2l,sq} ist die sehr kleine Verringerung um 14 %, welche auch im Streubereich von T_{2l,sq} liegt. Bis zu einer Konzentration von 75 mM ist T_{2l,sq} > T_{2l,tq}. Anschließend liegen beide Parameter gleich auf.

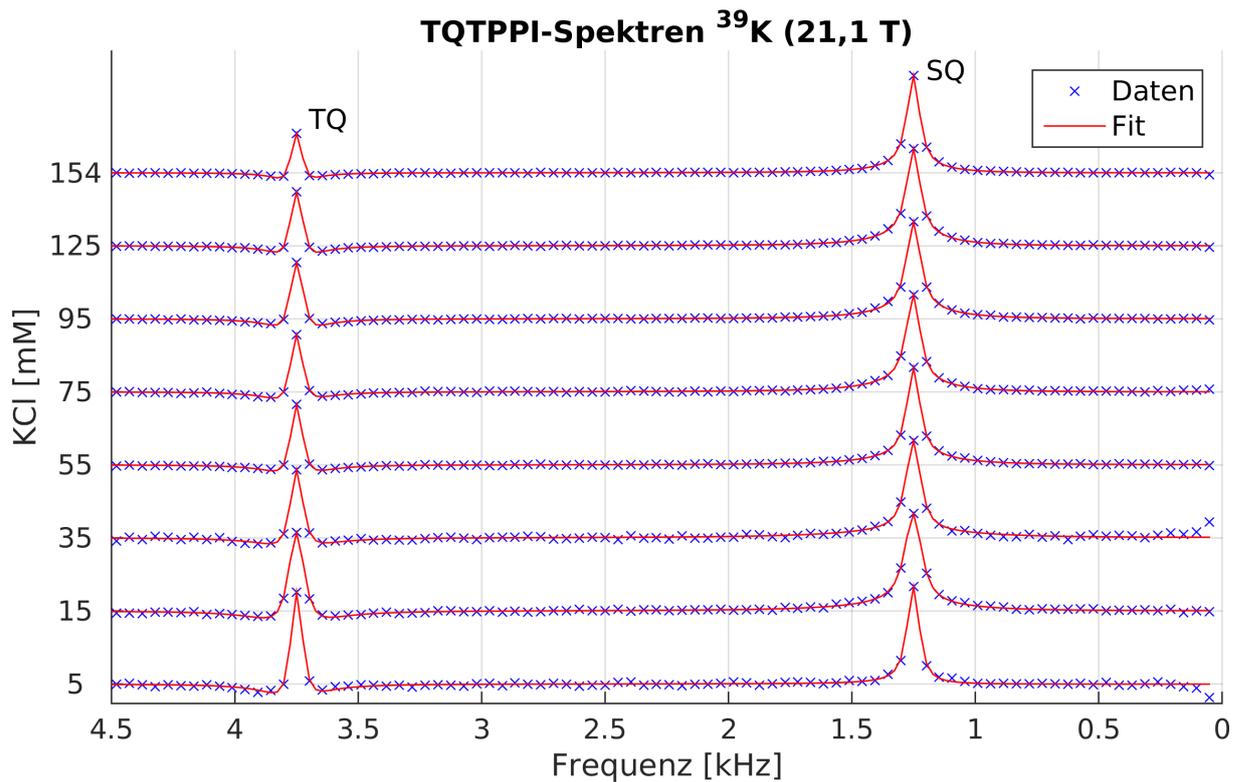


Abbildung 4.29: Gemessene TQTPPI-Spektren und überlagerte Fitkurven von ^{39}K bei 21,1 T in Abhängigkeit der Ionenkonzentration. Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur jeder zweite Messpunkt abgebildet. Mit abnehmender Konzentration stellt sich eine deutliche Erhöhung des Tripelquantenanteils ein.

Die schnell relaxierenden Komponenten der Single- und Tripelquantenübergänge sind in Abbildung 4.30 durch die rote und schwarze Kurve repräsentiert. Beide Komponenten weisen eine stetige Abnahme bei abnehmender KCl-Konzentration auf. Die Werte von $T_{2s,tq}$ liegen dabei stets über denen von $T_{2s,sq}$ ($T_{2s,sq} < T_{2s,tq}$) und die Abnahme von $T_{2s,tq}$ über den Konzentrationsbereich beläuft sich auf 66%. Die Abnahme von $T_{2s,sq}$ im Bereich von 154 mM bis 15 mM beläuft sich auf 51%. Bei 5 mM ist der relative Fehler groß gegenüber dem ermittelten Wert und eine quantitative Aussage lässt sich nicht machen. Insgesamt fällt auf, dass sich beide Kurven aufeinander zu bewegen.

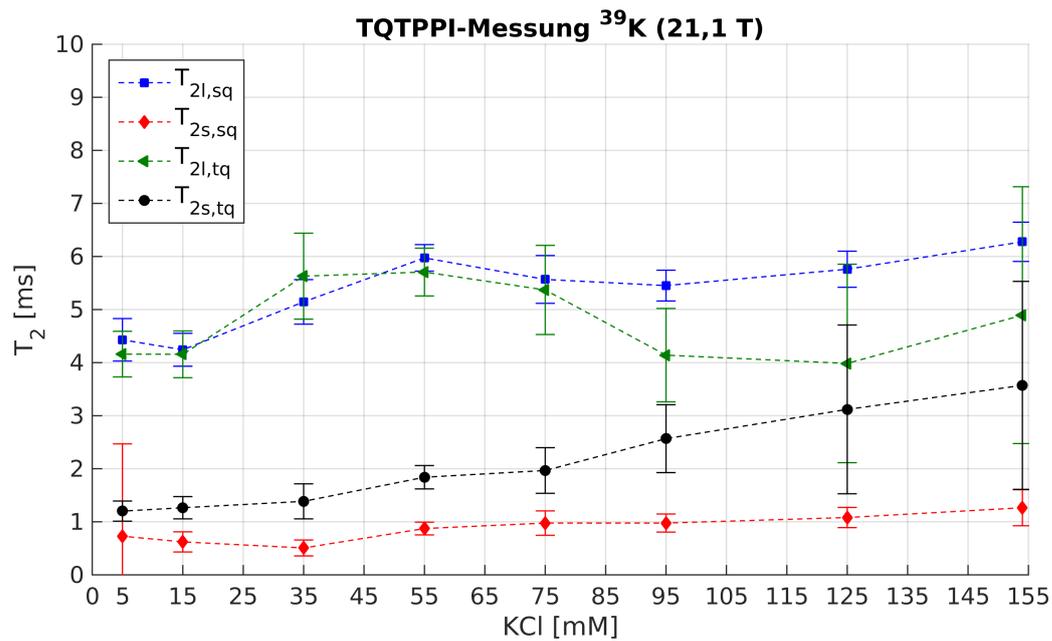


Abbildung 4.30: Abhängigkeit von $T_{2,sq}$ und $T_{2,tq}$ von ^{39}K bei 21,1 T von der Ionenkonzentration. Blaue Kurve: Langsam relaxierende Komponente der Singlequantenrelaxation. Rote Kurve: Schnell relaxierende Komponente der Singlequantenrelaxation. Grüne Kurve: Langsam relaxierende Komponente der Tripelquantenrelaxation. Schwarze Kurve: Schnell relaxierende Komponente der Tripelquantenrelaxation. Die schnell relaxierenden Komponenten nehmen mit fallender Konzentration über den gesamten Bereich monoton ab. Über die gesamte Messreihe hinweg ist $T_{2s,sq} < T_{2s,tq}$. Die langsam relaxierenden Komponenten zeigen ein stark oszillierendes Verhalten. Bis 75 mM liegen die beiden Komponenten auseinander und $T_{2l,sq} > T_{2l,tq}$

Singlequantenparameter				
KCl [mM]	a [a. u.]	b [a. u.]	T_{2l} [ms]	T_{2s} [ms]
5,00	$0,44 \pm 0,05$	$0,91 \pm 0,11$	$4,43 \pm 0,40$	$0,73 \pm 1,74$
15,00	$0,57 \pm 0,05$	$0,60 \pm 0,05$	$4,24 \pm 0,31$	$0,62 \pm 0,19$
35,00	$0,68 \pm 0,05$	$0,50 \pm 0,05$	$5,14 \pm 0,42$	$0,51 \pm 0,15$
55,00	$0,63 \pm 0,04$	$0,54 \pm 0,03$	$5,97 \pm 0,25$	$0,87 \pm 0,12$
75,00	$0,62 \pm 0,08$	$0,54 \pm 0,05$	$5,57 \pm 0,45$	$0,98 \pm 0,23$
95,00	$0,44 \pm 0,23$	$0,57 \pm 0,04$	$5,45 \pm 0,29$	$0,98 \pm 0,17$
125,00	$0,30 \pm 0,84$	$0,55 \pm 0,04$	$5,76 \pm 0,34$	$1,08 \pm 0,19$
154,00	$0,41 \pm 0,72$	$0,66 \pm 0,05$	$6,28 \pm 0,37$	$1,26 \pm 0,34$

Tripelquantenparameter				
KCl [mM]	1-a [a. u.]	$T_{2l,tq}$ [ms]	$T_{2s,tq}$ [ms]	adj. R^2
5,00	$0,56 \pm 0,05$	$4,16 \pm 0,43$	$1,20 \pm 0,19$	0,97
15,00	$0,43 \pm 0,05$	$4,16 \pm 0,44$	$1,27 \pm 0,21$	0,98
35,00	$0,32 \pm 0,05$	$5,63 \pm 0,81$	$1,39 \pm 0,33$	0,96
55,00	$0,37 \pm 0,04$	$5,71 \pm 0,45$	$1,84 \pm 0,22$	0,99
75,00	$0,38 \pm 0,08$	$5,37 \pm 0,84$	$1,97 \pm 0,43$	0,98
95,00	$0,66 \pm 0,23$	$4,14 \pm 0,88$	$2,57 \pm 0,64$	0,99
125,00	$0,70 \pm 0,84$	$3,98 \pm 1,87$	$3,12 \pm 1,87$	0,99
154,00	$0,59 \pm 0,72$	$4,89 \pm 2,42$	$3,57 \pm 1,96$	0,99

Tabelle 4.9: Auflistung der Single- und Tripelquantenparameter der TQTPPI-Messungen von ^{39}K bei 21,1 T mit verschiedenen KCl-Konzentrationen

Vergleich des Tripel- und Singlequantenanteils der einzelnen Kerne

Abschließend wird der Anteil der TQ-Resonanzen gegenüber dem Anteil der SQ-Resonanzen verglichen. Abbildung 4.31 zeigt die Ergebnisse der numerischen Integration der Spektren in Abhängigkeit der Ionenkonzentration. Zusätzlich zu der Abbildung sind die genauen Werte noch in 4.10 aufgelistet.

Bei einer Ionenkonzentration von 154 mM sind die Werte für TQ/SQ von ^{23}Na (21,1 T) und ^{39}K mit den Werten 0,34 und 0,40 in etwa gleich groß. Nimmt die Konzentration ab, so steigen die TQ-Anteile von ^{23}Na und ^{39}K stark an. Dabei nimmt der TQ-Anteil von ^{39}K stärker zu als der von ^{23}Na und erreicht bei 5 mM sein Maximum von 1,19.

Ionenkonzentration [mM]	5,00	15,00	35,00	55,00	75,00	95,00	125,00	154,00
^{23}Na (9,4 T)	0,79	0,86	0,72	0,67	0,65	0,59	0,54	0,46
^{23}Na (21,1 T)	0,79	0,67	0,51	0,44	0,42	0,39	0,40	0,34
^{35}Cl (21,1 T)	0,63	0,66	0,75	0,8	0,76	0,86	0,82	0,66
^{39}K (21,1 T)	1,19	0,78	0,67	0,64	0,59	0,59	0,54	0,40

Tabelle 4.10: Auflistung des relativen Tripelquantenanteils von ^{23}Na , ^{35}Cl und ^{39}K in Abhängigkeit der Ionenkonzentration. Mit abnehmender Ionenkonzentration lässt sich bei jedem Kern eine deutliche Zunahme des TQ-Anteils feststellen. Einzig bei ^{35}Cl fällt der TQ-Anteil von 55 mM bis 5 mM.

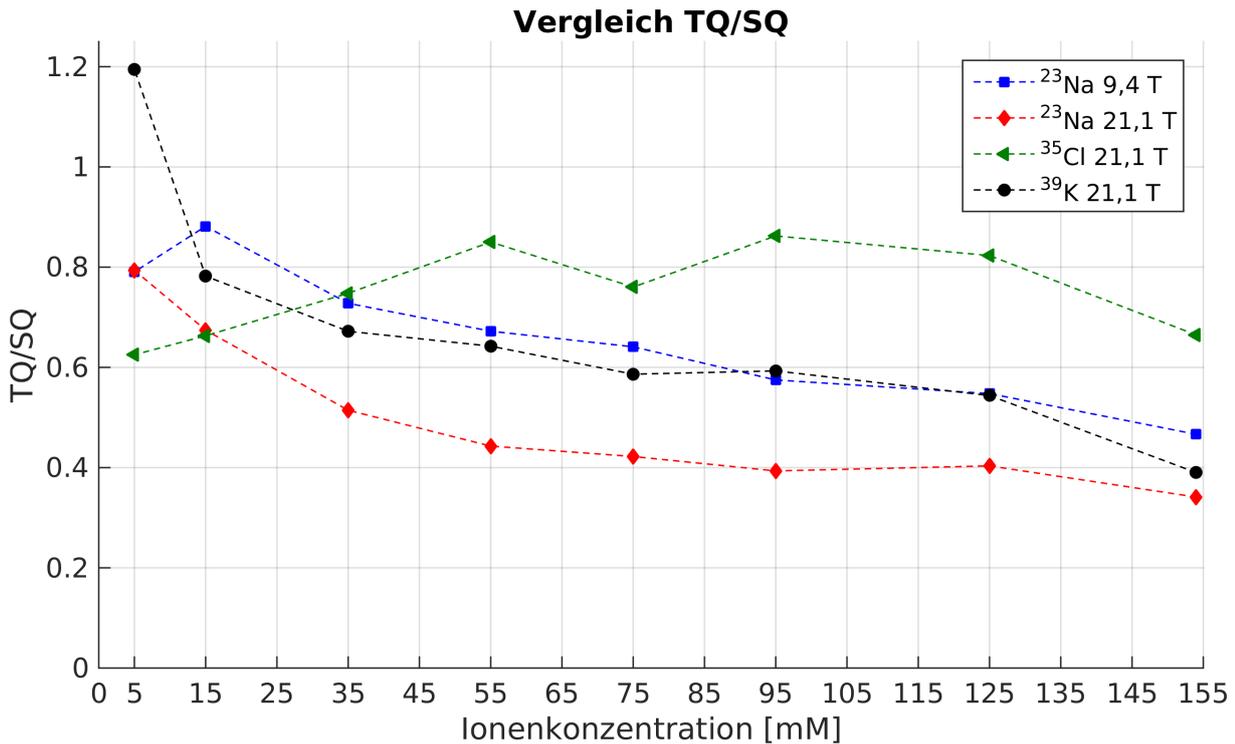


Abbildung 4.31: Änderung des relativen Anteils der Tripelquantenkohärenzen von ^{23}Na (blau = 9,4 T, rot = 21,1 T), ^{35}Cl (grün) und ^{39}K (schwarz) in Abhängigkeit der Ionenkonzentration. Fällt die Ionenkonzentration, so nimmt TQ/SQ für alle Kerne zu.

Bei ^{23}Na wird bei 5 mM das Maximum von 0,79 für beide Feldstärken erreicht. Auffällig ist, dass die Kurve von ^{23}Na bei 21,1 T unter der bei 9,4 T liegt. Die Verläufe sind aber parallel und enden mit demselben Wert für TQ/SQ. Auch bei diesen Messungen bildet ^{35}Cl zunächst den höchsten Wert für TQ/SQ aus, welcher bei einer Anfangskonzentration von 154 mM bei 0,66 liegt. Wird die Ionenkonzentration verringert erreicht TQ/SQ von ^{35}Cl bei 55 mM seinen Maximalwert von 0,85. Eine weitere Reduktion der Ionenkonzentration hat bei ^{35}Cl eine Abnahme von TQ/SQ zur Folge. Bis 5 mM sinkt das Verhältnis auf einen niedrigeren Wert als am Anfang der Messreihe von 0,63.

4.3.3 Messungen an polykristallinem KCl

Wie aus den Messungen in den letzten beiden Abschnitten hervorgeht, steigt der mit der TQTPPI-Sequenz gemessene TQ-Anteil mit der Agarosekonzentration sowie mit abnehmender Ionenkonzentration. Um ein Maß für die Obergrenze des TQ-Anteils der TQTPPI-Daten zu erhalten, wurden bei einer Feldstärke von 21,1 T Messungen an polykristallinem KCl durchgeführt. Dazu wurde ein 15 ml Zentrifugenröhrchen mit polykristallinem KCl gefüllt und mit derselben, wie bei den vorangegangenen Messungen verwendeten, Kaliumspule gemessen. Nach vorhergegangener T_1 -Messung wurde ein T_R von 30 s gewählt. Um die Doppelquantenresonanzen zu unterdrücken wurden 16 Phasenschritte durchgeführt. Die Anzahl der Phasenzyklen ist in diesem Fall 32 mit einem τ_{Evo} von 50 μs . Insgesamt wurde die TQTPPI-Messung dreimal wiederholt. Das gewonnene Festkörperspektrum mit der überlagerten Fitkurve ist in Abbildung 4.32 zu sehen. Bei einer Frequenz von 2,5 kHz befindet sich die Singlequantenresonanz (SQ), bei dem

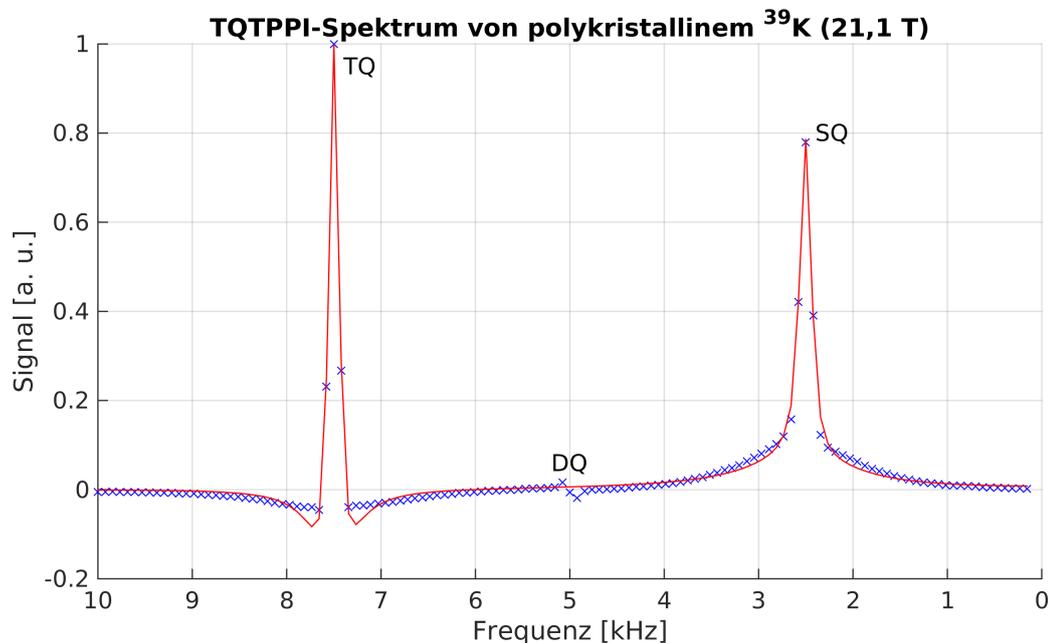


Abbildung 4.32: TQTPPI-Spektrum von ^{39}K in polykristallinem Pulver. SQ: Singlequantenresonanz. DQ: Doppelquantenresonanz. TQ: Tripelquantenresonanz

dreifachen Wert von 7,5 kHz die Resonanz der Tripelquantenübergänge (TQ). Die Abbildung zeigt bei 5,0 kHz den phasenverschobenen Rest einer Doppelquantenresonanz (DQ), welcher aufgrund des Sendeprofiles der Spule nicht unterdrückt werden konnte. Bei den Resonanzlinien der SQ- und TQ-Übergänge kann man sehr deutlich den Unterschied zwischen langsam und schnell relaxierender Komponente erkennen. Alle relevanten Ergebnisse des Fits sind in Tabelle 4.11 aufgelistet. Die ermittelten Werte weisen geringe Fehler auf und sind bei jeder Messung im selben Wertebereich angesiedelt, was für die Stabilität der Fitroutine spricht.

Wie man schon am Spektrum erkennt, ist der TQ-Anteil höher als der SQ-Anteil. Mittels numerischer Integration konnte für ^{39}K in polykristallinem Pulver bei allen drei Messungen der Wert $\text{TQ}/\text{SQ} = 1,23$ ermittelt werden. Da in polykristallinem Pulver alle Ionen gebunden sind, gibt

dieser Wert die Obergrenze des Verhältnisses TQ/SQ von ^{39}K bei 21,1 T an.

4.3.4 Vergleich der TQTPPI- mit einer konventionellen TQF-Sequenz

Im folgenden Abschnitt werden Tripelquantenübergänge von ^{23}Na bei den Feldstärken 9,4 T und 21,1 T mit einer konventionellen tripelquantengefilterten (TQF-) Spektroskopiesequenz behandelt. Wie bei den vorigen Messungen wird der Einfluss einer eingeschränkten Bewegung der Ionen durch verschiedene Agaroseanteile auf das Messsignal untersucht. In einer zweiten Messreihe wird der Einfluss unterschiedlicher NaCl-Konzentrationen bei konstantem Agaroseanteil auf die das Messsignal ermittelt. Auch hier wird bei fallender Ionenkonzentration eine Steigerung der Korrelationszeit erwartet, weshalb immer in Richtung sinkender Konzentrationen argumentiert wird.

Bei der konventionellen TQF-Sequenz wird die Evolutionszeit τ_{Evo} nach jedem vollständigen Phasenzyklus zu inkrementiert. T_R wurde anhand der T_1 -Messungen so bestimmt, dass $T_R \geq 5T_1$ stets erfüllt war. Die Schrittgröße der Evolutionszeit $\Delta\tau_{Evo}$ wurde bei den Messungen am 9,4 T-Gerät auf 100 ms gesetzt. Bei 21,1 T wurde für die Proben von 1% bis 5% Agarose ein Wert von 100 μs und 700 μs für die restlichen Proben eingestellt. Pro Phasenzyklus wurden 6 Schritte ausgeführt. Die Anzahl der Phasenzyklen wurde für jedes Experiment individuell bestimmt, so dass der gesamte FID aufgezeichnet werden konnte. Eine Kalibrierung der Anregungspulse wurde vor jeder Messung durchgeführt. Gleichung 3.4 wurde für zum Fitten der Daten herangezogen.

Ergebnisse der Messungen bei 9,4 T

Das in Abhängigkeit des Agaroseanteils aufgenommene TQ-Signal und die überlagerten Fitkurven der einzelnen Proben bei einer Feldstärke von 9,4 T sind in Abbildung 4.33 zu sehen. Bei 1% Agarose beschreibt das Fitmodell die Daten nicht ausreichend, steigt der Agarosegehalt an so werden die Daten sehr gut mit dem Modell beschrieben. Zudem fällt bei steigendem Agaroseanteil auf, dass die Kurven steiler ansteigen und auch abfallen.

Singlequantenparameter				
Messung Nr.	a [a. u.]	b [a. u.]	T_{2l} [ms]	T_{2s} [ms]
1	$0,60 \pm 0,04$	$0,36 \pm 0,03$	$2,75 \pm 0,17$	$0,22 \pm 0,04$
2	$0,60 \pm 0,04$	$0,36 \pm 0,03$	$2,75 \pm 0,17$	$0,22 \pm 0,04$
3	$0,60 \pm 0,04$	$0,36 \pm 0,03$	$2,75 \pm 0,17$	$0,22 \pm 0,04$

Tripelquantenparameter				
Messung Nr.	1-a [a. u.]	$T_{2l,tq}$ [ms]	$T_{2s,tq}$ [ms]	adj. R^2
1	$0,40 \pm 0,04$	$3,00 \pm 0,20$	$0,81 \pm 0,09$	0,99
2	$0,40 \pm 0,04$	$2,99 \pm 0,21$	$0,82 \pm 0,09$	0,99
3	$0,40 \pm 0,04$	$3,00 \pm 0,21$	$0,81 \pm 0,09$	0,99

Tabelle 4.11: Auffistung der Single- und Tripelquantenparameter der TQTPPI-Messungen von ^{39}K in polykristallinem Pulver

Alle ermittelten Werte, inklusive der 95 % Konfidenzintervalle, sind zusätzlich im Anhang in den

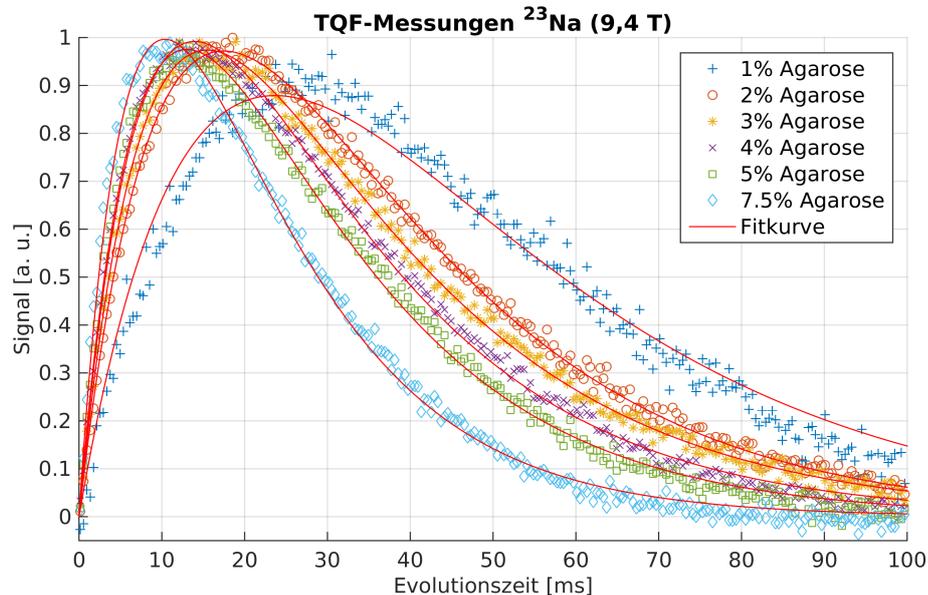


Abbildung 4.33: TQF-Messung von ^{23}Na bei 9,4 T. Abhängigkeit des Signals vom Agaroseanteil. Bei 1 % Agarose weist die Fitkurve große Abweichungen von den Daten auf. Mit steigendem Agarosegehalt werden Anstieg sowie Abfall der Kurven steiler und das Maximum verschiebt sich in Richtung kleinerer Evolutionszeiten. Ab 2 % Agarose werden die Daten gut durch das Fitmodell beschrieben.

Tabellen B.9 und B.10 aufgelistet. Da das Modell die Daten bei 1 % Agarose nicht hinreichend beschreibt, sind die Fitwerte für diese Probe nicht in der Tabelle enthalten und werden auch nicht weiter verwendet.

Die mit dem Fit extrahierten Werte der langsamen ($T_{2l,tq}$) und schnellen ($T_{2s,tq}$) Komponente der Tripelquantenrelaxation sind in den Abbildung 4.34 und 4.34 in Abhängigkeit des Agarosegehalts und der Ionenkonzentration graphisch durch die blaue, bzw. rote Kurve dargestellt. Zum Vergleich sind die mit der TQTPPI-Sequenz ermittelten Werte für $T_{2l,tq}$ (grüne Kurve) und $T_{2s,tq}$ (schwarze Kurve) mit eingetragen.

Zunächst wird die Agaroseabhängigkeit in Abbildung 4.34 betrachtet. Steigt der Agarosegehalt von 2 % auf 3 % an, so steigt auch $T_{2l,tq}$ leicht um 7 % an. Wird ab diesem Punkt der Agaroseanteil weiter bis 7,5 % erhöht, so fällt $T_{2l,tq}$ kontinuierlich und erreicht schließlich den um 37 % geringeren Wert von 15,54 ms. Insbesondere zu Beginn der Messreihe liegen die Werte der TQF- und TQTPPI-Sequenz etwas auseinander. Wird die Messreihe fortgeführt, so nähern sich die blaue und die grüne Kurve an.

Die schnell relaxierende Komponente $T_{2s,tq}$ nimmt mit steigendem Agarosegehalt ab. Dabei fällt $T_{2s,tq}$ von 2 % bis 3 % Agarose um 25 % und von 3 % bis 7,5 % Agarose nochmal um 30 %. Hier weisen die Werte der TQF- und TQTPPI-Sequenz ein vergleichbares Verhalten auf. Die errechneten Werte liegen über die ganze Messreihe hinweg im selben Bereich.

Die Ionenkonzentrationsabhängigkeit in Abbildung 4.35 zeigt, dass die langsam relaxierende Komponente $T_{2l,tq}$ im Bereich von 154 mM bis 125 mM nahezu konstant ist. Sinkt die Ionen-

konzentration weiter, so steigt $T_{2l,tq}$ bis 55 mM um 29 % ehe dann bis 5 mM ein starker Abfall von 58 % eintritt. Wie man sieht unterscheiden sich die Kurven der TQF- und TQTPPI-Sequenz im Bereich von 125 mM und 15 mM. Hier liefert die TQF-Sequenz höhere Werte als die TQTPPI Sequenz und die Verläufe beider Kurven sind parallel zueinander.

Eine sinkende Ionenkonzentration bewirkt eine kontinuierliche Abnahme von $T_{2s,tq}$. So fällt der Wert von $T_{2s,tq}$ von 154 mM bis 5 mM um 63 % ab. Im Vergleich zu den Ergebnissen der TQTPPI-Sequenz stellt man einen gleichen Verlauf mit vergleichbar großen Werten für $T_{2s,tq}$ fest.

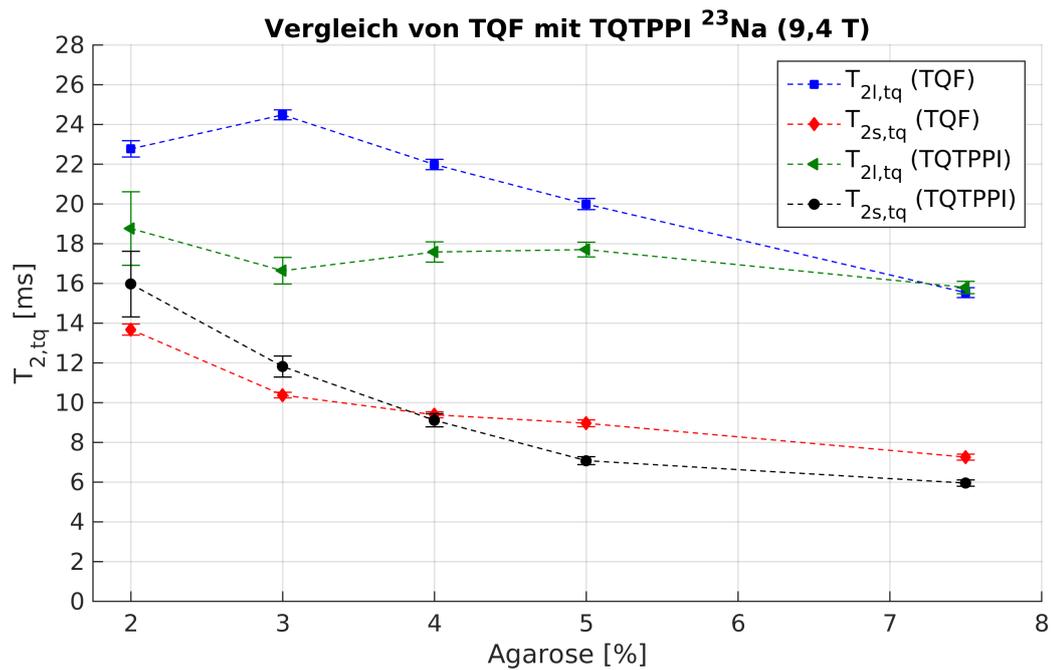


Abbildung 4.34: Mit der TQF-Sequenz bei 9,4 T gemessene langsame $T_{2l,tq}$ und schnelle $T_{2s,tq}$ Komponente der T_2 -Tripelquantenrelaxation von ^{23}Na in Abhängigkeit des Agaroseanteils. Blaue Kurve: Langsame Komponente der Relaxationszeit. Rote Kurve: Schnelle Komponente der Relaxationszeit. Grüne Kurve: Schnelle Komponente der Relaxationszeit (ermittelt mit TQTPPI). Schwarze Kurve: Schnelle Komponente der Relaxationszeit (ermittelt mit TQTPPI). $T_{2l,tq}$ nimmt erst zu und mit weiter steigendem Agarosegehalt wieder ab. Über den Verlauf der Messreihe nähern sich die aus der TQF- und der TQTPPI-Sequenz bestimmten Werte für $T_{2l,tq}$ an. $T_{2s,tq}$ nimmt über den gesamten Verlauf der Messreihe ab. Das Verhalten ist analog zu den TQTPPI-Ergebnissen.

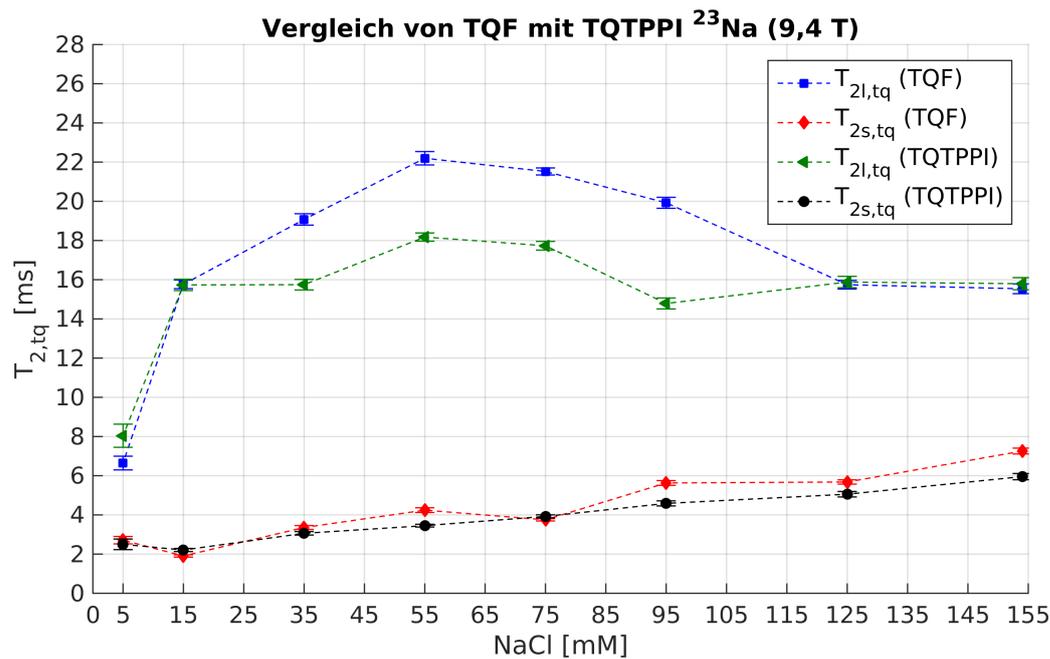


Abbildung 4.35: Mit der TQF-Sequenz bei 9,4 T gemessene langsame $T_{2l,tq}$ und schnelle $T_{2s,tq}$ Komponente der T_2 -Tripelquantenrelaxation von ^{23}Na in Abhängigkeit der Ionenkonzentration. Blaue Kurve: Langsame Komponente der Relaxationszeit. Rote Kurve: Schnelle Komponente der Relaxationszeit. Grüne Kurve: Schnelle Komponente der Relaxationszeit (ermittelt mit TQTPPI). Schwarze Kurve: Schnelle Komponente der Relaxationszeit (ermittelt mit TQTPPI). $T_{2l,tq}$ nimmt mit fallender Ionenkonzentration zu und ab 55 mM wieder ab. Der Verlauf weist im Vergleich zu den TQTPPI-Daten höhere Werte für $T_{2l,tq}$ auf und ist parallel zu der aus der TQTPPI-Sequenz bestimmten Kurve. $T_{2s,tq}$ nimmt mit fallender Konzentration über den gesamten Verlauf der Messreihe ab. Das Verhalten und die Amplitude sind analog zu den TQTPPI-Ergebnissen.

Ergebnisse der Messungen bei 21,1 T

Die den Messdaten der Agarosereihe überlagerten Fitkurven der einzelnen Proben bei einer Feldstärke von 21,1 T sind in Abbildung 4.36 zu sehen. Auch bei einer Feldstärke von 21,1 T sieht man eine starke Abweichung des Fitmodells bei geringem Agarosegehalt. Im Gegensatz zu der Versuchsreihe bei 9,4 T weisen die Daten ein wesentlich besseres SNR auf. Dennoch konnten hier von 1 % bis 3 % Agarose keine verlässlichen Parameter aus dem Fit gewonnen werden. Weshalb nur die Werte der Proben mit $> 3\%$ Agarose verwendet werden. Analog zu den 9,4 T-Messungen wachsen und fallen die Signale bei steigendem Agaroseanteil schneller. Die ermittelten Werte in Abhängigkeit des Agaroseanteils und der Ionenkonzentration sind im Anhang in den Tabellen B.11 und B.12 zu finden.

Die Abhängigkeit der Relaxationszeiten ($T_{2l,tq}$, blaue Kurve und $T_{2s,tq}$ rote Kurve) vom Anteil der gelösten Agarose in Abbildung 4.37 zeigt von 4 % bis 5 % einen leichten Anstieg von $T_{2l,tq}$ um 8%. Von 5 % bis 7,5 % Agarose nimmt $T_{2l,tq}$ um 23 % ab. Die zum Vergleich eingezeichnete grüne Kurve der Ergebnisse aus den TQTPPI-Messungen zeigt ein gegenläufiges Verhalten.

$T_{2s,tq}$ nimmt von 4 % bis 5 % um 27 % und anschließend bis zum Ende der Messreihe um 21 % zu. Zum Vergleich mit den TQTPPI-Messungen dient die schwarze Kurve, welche ein monoton fallendes Verhalten über den Messbereich aufweist.

Abbildung 4.38 zeigt die Ionenkonzentrationsabhängigkeit von $T_{2l,tq}$. Wie man sieht sind die Verläufe beider Komponenten zu den Untersuchungen bei 9,4 T ähnlich. Die Bezeichnung der Kurven ist dieselbe wie bei der Beschreibung der Agarosemessreihe. $T_{2l,tq}$ steigt hier schon beim Schritt von 154 mM zu 125 mM um 18 %. Anschließend schwankt der Wert von $T_{2l,tq}$ bis 35 mM zwischen 18,93 ms und 16,46 ms ehe er von 35,0 mM bis 5 mM um 18 % abfällt. Die grüne Vergleichskurve aus den TQTPPI-Messungen weist ein identisches Verhalten mit etwas höheren Amplituden auf.

$T_{2s,tq}$ verhält sich ebenfalls ähnlich wie bei 9,4 T. Erst fällt $T_{2s,tq}$ von 154 mM bis 125 mM etwas stärker um 22 %. Im weiteren Verlauf der Messreihe fällt der Wert für $T_{2s,tq}$ kontinuierlich um insgesamt 52 %. Bis auf den Wert bei 154 mM liegt die schwarze Kurve mit den Werten aus der TQTPPI-Sequenz exakt auf der roten Kurve mit den Werten aus der TQF-Sequenz.

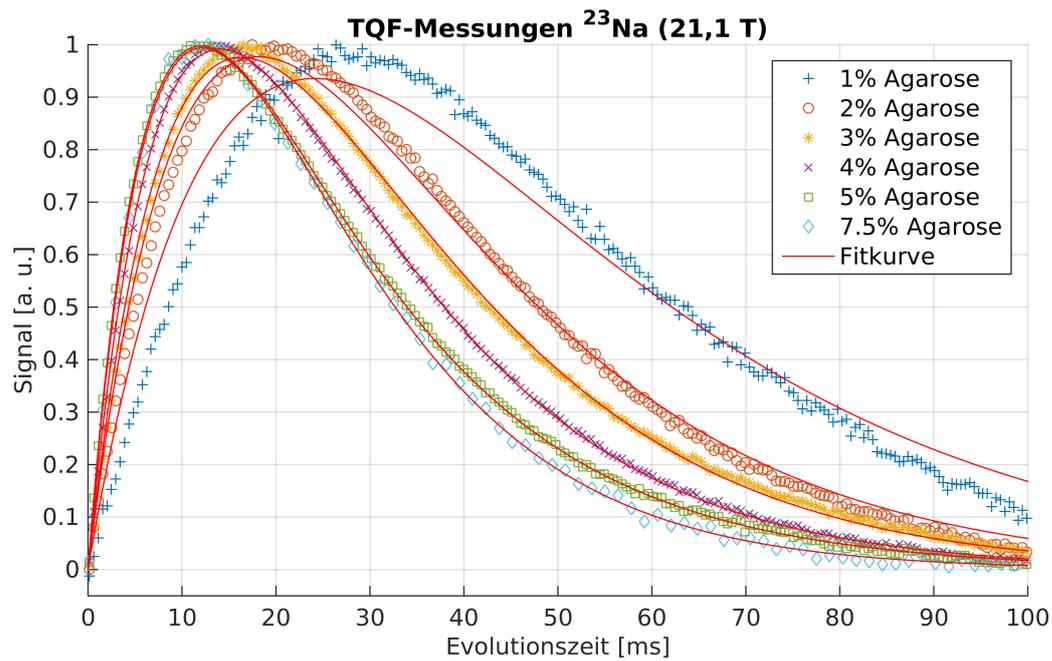


Abbildung 4.36: TQF-Messung von ^{23}Na bei 21,1 T. Abhängigkeit des Signals vom Agaroseanteil. Von 1% bis 2% Agarose weist die Fitkurve größere Abweichungen von den Daten auf. Mit steigendem Agarosegehalt werden Anstieg sowie Abfall der Kurven steiler und das Maximum verschiebt sich in Richtung kleinerer Evolutionszeiten. Ab 3% Agarose liegen die Fitkurven auf den Messdaten.

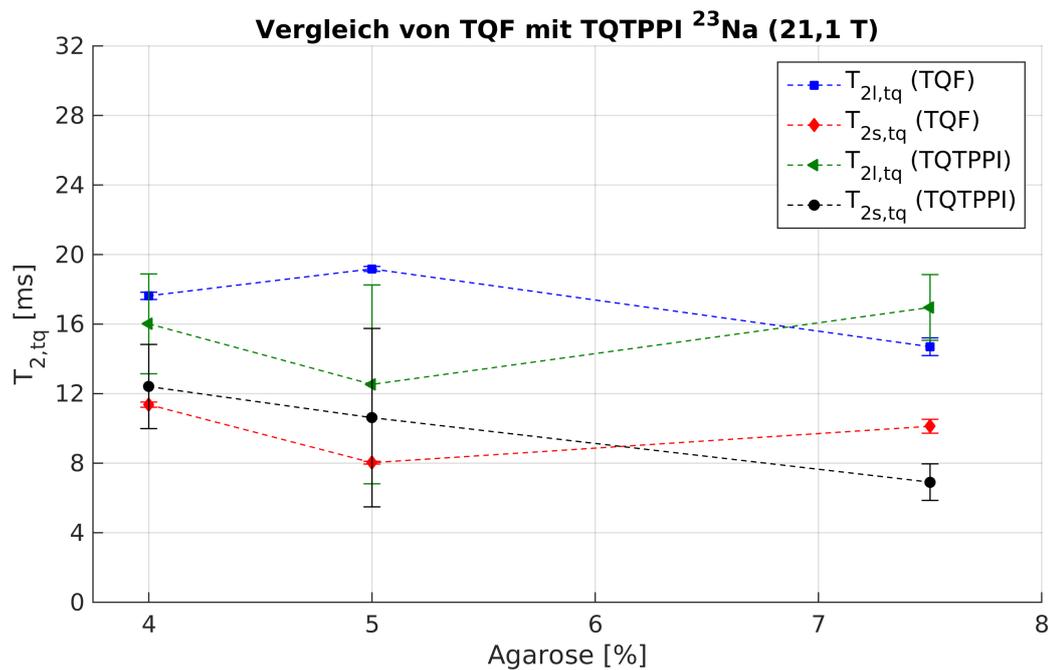


Abbildung 4.37: Mit der TQF-Sequenz bei 21,1 T gemessene langsame $T_{2l,tq}$ und schnelle $T_{2s,tq}$ Komponente der T_2 -Tripelquantenrelaxation von ^{23}Na in Abhängigkeit des Agaroseanteils. Blaue Kurve: Langsame Komponente der Relaxationszeit. Rote Kurve: Schnelle Komponente der Relaxationszeit. Grüne Kurve: Schnelle Komponente der Relaxationszeit (ermittelt mit TQTPPI). Schwarze Kurve: Schnelle Komponente der Relaxationszeit (ermittelt mit TQTPPI). $T_{2l,tq}$ nimmt erst zu und mit weiter steigendem Agarosegehalt wieder ab. Die Werte aus der TQTPPI-Sequenz zeigen hier ein genau gegenläufiges Verhalten. $T_{2s,tq}$ nimmt über den gesamten Verlauf der Messreihe ab. Das Verhalten ist analog zu den TQTPPI-Ergebnissen.

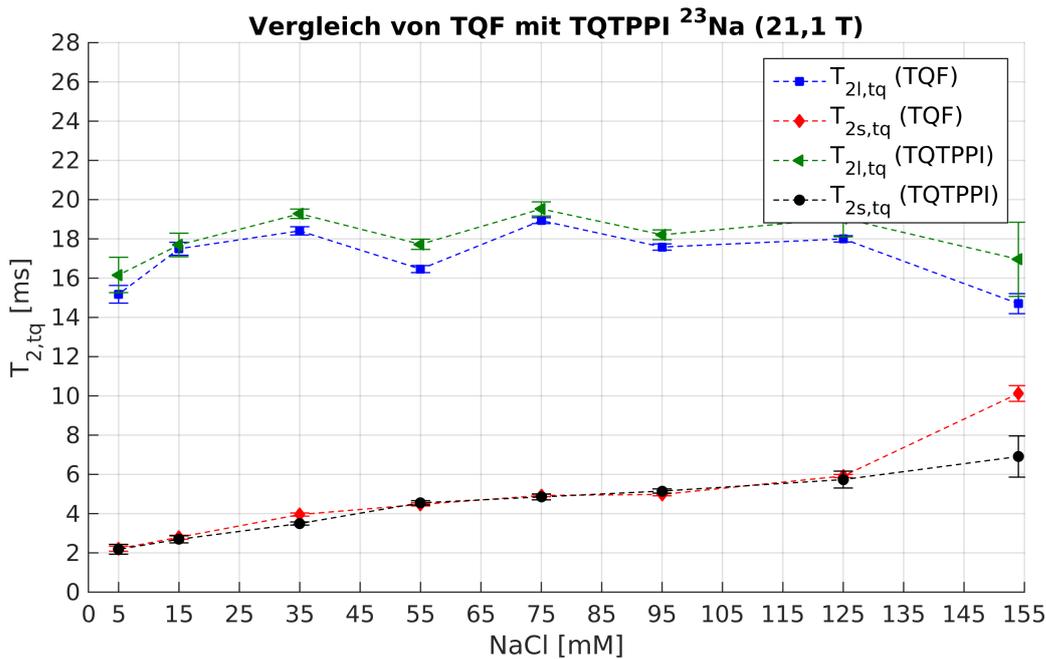


Abbildung 4.38: Mit der TQF-Sequenz bei 21,1 T gemessene langsame $T_{2l,tq}$ und schnelle $T_{2s,tq}$ Komponente der T_2 -Tripelquantenrelaxation von ^{23}Na in Abhängigkeit der Ionenkonzentration. Blaue Kurve: Langsame Komponente der Relaxationszeit. Rote Kurve: Schnelle Komponente der Relaxationszeit. Grüne Kurve: Schnelle Komponente der Relaxationszeit (ermittelt mit TQTPPI). Schwarze Kurve: Schnelle Komponente der Relaxationszeit (ermittelt mit TQTPPI). $T_{2l,tq}$ oszilliert bei fallender Ionenkonzentration und ab 35 mM stellt sich eine monotone Abnahme ein. Der Verlauf der TQTPPI-Daten weist höhere Werte für $T_{2l,tq}$ auf und ist parallel zu der aus der TQF-Sequenz bestimmten Kurve. $T_{2s,tq}$ nimmt mit fallender Konzentration über den gesamten Verlauf der Messreihe ab. Das Verhalten und die Amplitude sind analog zu den TQTPPI-Ergebnissen.

4.4 Extraktion der Korrelationszeit und der Kopplungskonstanten

Wie in Abschnitt 2.3.5 beschrieben, werden nun die Korrelationszeit τ_c und die Kopplungskonstante χ für ^{23}Na , ^{35}Cl und ^{39}K aus den einzelnen Spin-Echo- und, im Fall von ^{23}Na , TQF-Messungen bestimmt. Da der Vergleich der TQF- mit der TQTPPI-Sequenz (vgl. Abschnitt 4.3.4) sehr ähnliche Verläufe und Werte für die Relaxationszeiten der Tripelquantenkohärenzen gezeigt hat, werden die Ergebnisse aus diesen Messungen ebenfalls dazu verwendet um τ_c und χ zu ermitteln. Um zwischen aus den einzelnen Relaxationszeiten ermittelten Werten unterscheiden zu können wird, analog zu den Relaxationszeiten, der Index *sq* für von Singlequantenkohärenzen abgeleitete Werte bzw. *tq* für von Tripelquantenkohärenzen abgeleitete Werte verwendet. Weiter werden die Indizes *se*, *tqf* und *tqtppi* für die aus den einzelnen Sequenzen berechneten Größen eingeführt.

4.4.1 Natrium bei 9,4 T

Das Verhalten von τ_c in Abhängigkeit vom Agaroseanteil ist im oberen Teil von Abbildung 4.39 und in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration im unteren Teil dargestellt. Die einzelnen Kurven beziehen sich auf die Sequenzen aus denen die Relaxationszeiten für die Berechnung von τ_c gewonnen wurden. Die TQTPPI-Sequenz ermöglicht es die Relaxationszeiten von Ein- und Tripelquantenkohärenzen für die Berechnung zu verwenden. Die entsprechenden Kurven sind mit SQ (rote Kurve für die Singlequantenresonanz) und TQ (grüne Kurve für die Tripelquantenresonanz) markiert. Die Abkürzungen SE (blaue Kurve) und TQF (schwarze Kurve) stehen für Spin-Echo und die (konventionelle) tripelquantengefilterte Sequenz. Für sehr geringe Agaroseanteile konnten meist keine verlässlichen Werte für die Relaxationszeiten durch den Fit errechnet werden. Aus diesem Grund sind für Berechnungen aus den Relaxationszeiten der TQTPPI-Sequenz nur die Werte ab 2 % Agarose und Berechnungen aus den Relaxationszeiten der TQF-Sequenz nur Werte ab 4 % Agarose verwendet worden.

Wie man im oberen Teil von Abbildung 4.39 sieht, weisen alle Kurven, bis auf $\tau_{c,tqf,tq}$, einen ähnlichen mit dem Agarosegehalt ansteigenden Verlauf auf. Während des gesamten Verlaufs ist $\tau_{c,se,sq} > \tau_{c,tqtppi,sq} > \tau_{c,tqtppi,tq}$. Insgesamt ergibt sich im Bereich von 1 % bis 7,5 % Agarose für $\tau_{c,se,sq}$ eine Zunahme von 54 %. Im Bereich von 2 % bis 7,5 % Agarose ergibt sich eine Zunahme von $\tau_{c,tqtppi,sq}$ um 41 % und von $\tau_{c,tqtppi,tq}$ um 74 %. Bei $\tau_{c,tq,tq}$ stellt sich im verfügbaren Bereich von 4 % bis 7,5 % Agarose eine Abnahme um 10 % ein.

Bei der Ionenkonzentrationsabhängigkeit von τ_c nimmt $\tau_{c,se,sq}$ wieder die größten Werte an und man findet $\tau_{c,se,sq} > \tau_{c,tqtppi,sq} > \tau_{c,tqtppi,tq} \approx \tau_{c,tqf,tq}$. Alle Kurven steigen bei abnehmender Ionenkonzentration bis 15 mM in etwa gleich stark an. $\tau_{c,se,sq}$ nimmt von 15 bis 5 mM weiter zu, so dass sich eine Gesamtzunahme von 20 % einstellt. Bei den restlichen Kurven beträgt die Zunahme bis 15 mM 32 % ($\tau_{c,tqtppi,sq}$), 53 % ($\tau_{c,tqtppi,tq}$) und 64 % ($\tau_{c,tqf,tq}$). Anschließend nehmen $\tau_{c,tqtppi,sq}$ um 6 %, $\tau_{c,tqtppi,tq}$ um 42 % und $\tau_{c,tqf,tq}$ um 63 % ab. Auffällig ist, dass die Korrelationszeiten der beiden Tripelquantenkomponenten ($\tau_{c,tqtppi,tq}$) und ($\tau_{c,tqf,tq}$) sehr nahe zusammenliegen.

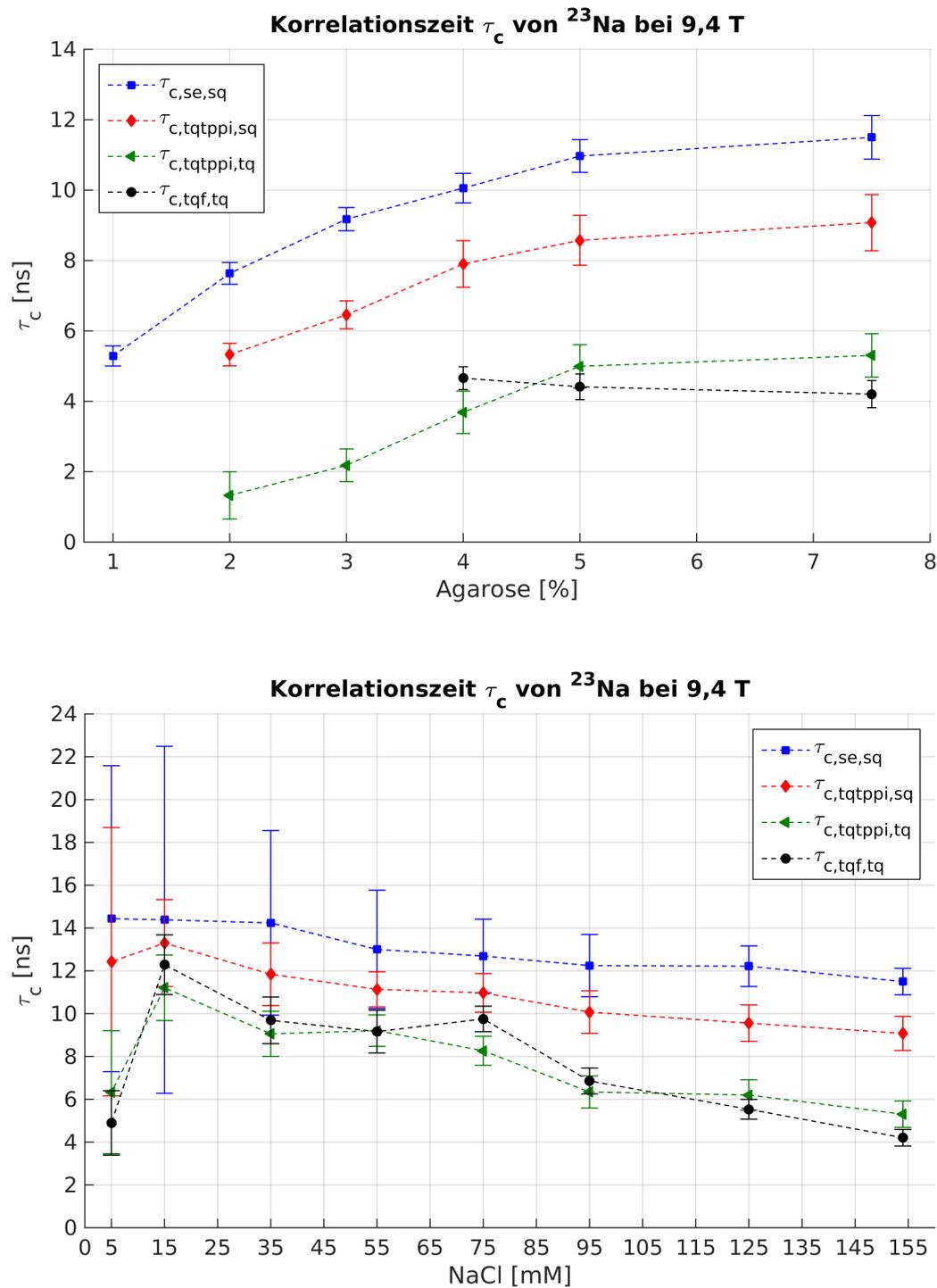


Abbildung 4.39: Berechnete Werte für τ_c von ^{23}Na bei 9,4 T. Oben: Abhängigkeit vom Agaroseanteil. Unten: Abhängigkeit von τ_c von der Ionenkonzentration. Die verschiedenen Kurven sind aus den Relaxationszeiten der unterschiedlichen Sequenzen berechnet. Blaue Kurve: Spin-Echo-Sequenz. Rote Kurve: Singlequantenresonanz der TQTPPI-Sequenz. Grüne Kurve: Tripelquantenresonanz der TQTPPI-Sequenz. Schwarze Kurve: TQF-Sequenz. Bis auf $\tau_{c,tqf,tq}$ nehmen alle Korrelationszeiten mit steigendem Agarosegehalt zu. Bei fallender Ionenkonzentration nehmen alle Kurve zu bis 15 mM zu. Bis 5 mM bleibt $\tau_{c,se,sq}$ unverändert, alle anderen Kurven fallen bei diesem Wert.

4.4. EXTRAKTION DER KORRELATIONSZEIT UND DER KOPPLUNGSKONSTANTEN

Aus den Werten von τ_c kann anschließend die Kopplungskonstante χ berechnet werden. Oben in Abbildung 4.40 ist der Einfluss unterschiedlich großer Agaroseanteile auf χ zu sehen. Da τ_c nicht für alle Werte berechnet werden konnte, sind für diese Punkte auch keine Werte für χ verfügbar. Die Indizes der einzelnen Kopplungskonstanten sind in Analogie zu den Berechnungen von τ_c gewählt.

Im Gegensatz zu $\tau_{c,se,sq}$, bildet $\chi_{se,sq}$ die Kurve mit den geringsten Werten und ab 4 % Agarose ist $\chi_{tqtppi,sq} > \chi_{tqtppi,tq} > \chi_{tqf,tq} > \chi_{se,sq}$. Bis auf $\chi_{tqtppi,tq}$ nehmen alle Kurven mit steigendem Agarosegehalt zu. Bei $\chi_{se,sq}$ beträgt die Zunahme in einem Bereich von 1 % bis 7,5 % Agarose 34 %. $\chi_{tqtppi,sq}$ nimmt von 2 % bis 7,5 % Agarose um 32 % zu. Von 2 % bis 4 % Agarose nimmt $\chi_{tqtppi,tq}$ um 12 % ab, bevor bis zum Ende der Messreihe bei 7,5 % Agarose eine leichte Zunahme um 9 % folgt. $\chi_{tqf,tq}$ nimmt im Bereich von 4 % bis 7,5 % Agarose kontinuierlich um 15 % zu.

Bei der Betrachtung der Ionenkonzentrationsabhängigkeit von χ in Abbildung 4.39 unten sieht man bei keiner der Kurven eine signifikante Änderung wenn die NaCl-Konzentration bis auf 55 mM abnimmt. Anschließend stellt sich im Bereich von 55 mM bis 5 mM bei jeder Kurve eine Zunahme ein. Diese beträgt bei $\chi_{se,sq}$ 13 %, bei $\chi_{tqtppi,sq}$ 26 %, bei $\chi_{tqtppi,tq}$ 20 % und bei $\chi_{tqf,tq}$ 30 %. Es fällt wieder die große Ähnlichkeit der aus den Tripelquantenkohärenzen abgeleiteten Werte $\chi_{tqtppi,tq}$ und $\chi_{tqf,tq}$ auf. Während der gesamten Messreihe gilt In diesem Bereich $\chi_{tqtppi,sq} > \chi_{tqtppi,tq} \approx \chi_{tqf,tq} > \chi_{se,sq}$.

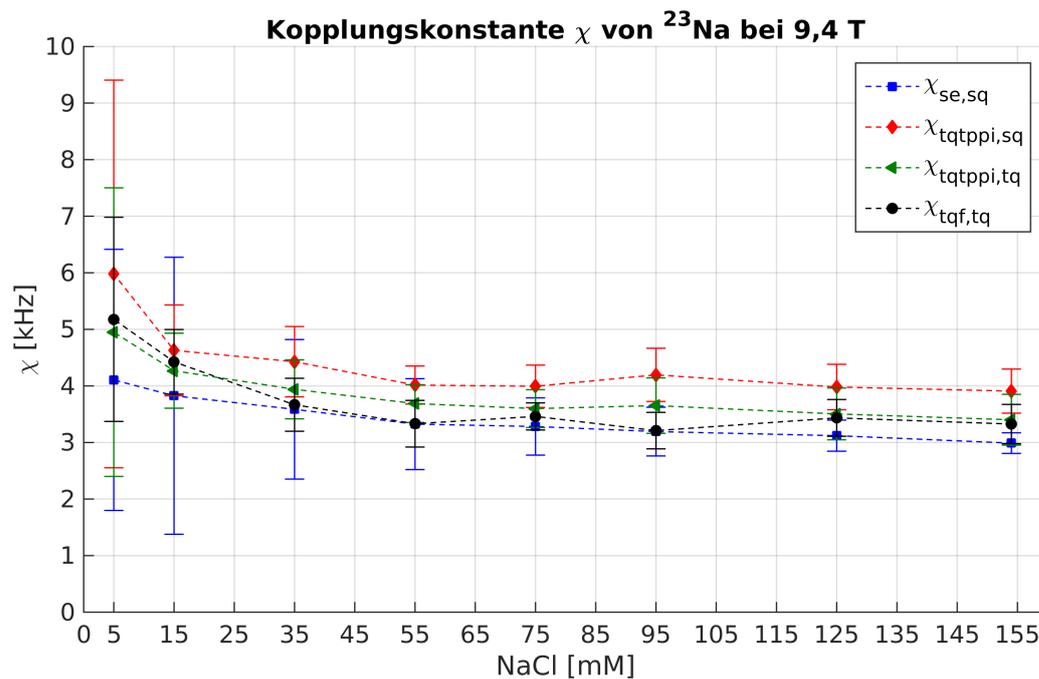
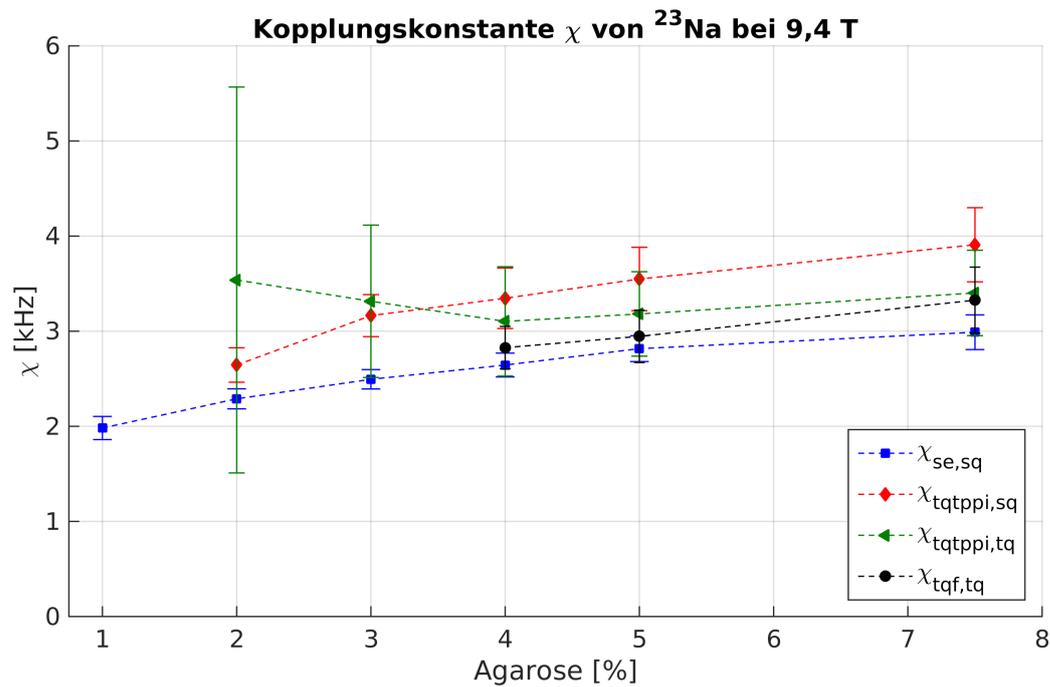


Abbildung 4.40: Berechnete Werte für χ von ^{23}Na bei 9,4 T. Oben: Abhängigkeit vom Agaroseanteil. Unten: Abhängigkeit von τ_c von der Ionenkonzentration. Die verschiedenen Kurven sind aus den Relaxationszeiten der unterschiedlichen Sequenzen berechnet. Blaue Kurve: Spin-Echo-Sequenz. Rote Kurve: Singlequantenresonanz der TQTPPI-Sequenz. Grüne Kurve: Tripelquantenresonanz der TQTPPI-Sequenz. Schwarze Kurve: TQF-Sequenz. Steigt der Agarosegehalt, so steigen alle Kopplungskonstanten an. Einzig $\chi_{tqtppi,tq}$ fällt bis 4% Agarose und steigt dann an. Anfangs stagnieren alle Kurven bei fallender Ionenkonzentration. Fällt die Konzentration unter 55 mM kann bei jeder Kurve ein Anstieg beobachtet werden.

4.4.2 Natrium bei 21,1 T

Die Vorgehensweise für die Extraktion der Korrelationszeit sowie der Kopplungskonstanten aus den Daten von ^{23}Na bei 21,1 T ist analog zu der bei 9,4 T. Die Bezeichnungen der Kurven sind analog zu Abschnitt 4.4.1.

In Abbildung 4.41 oben ist das Verhalten von τ_c bei zunehmendem Agarosegehalt dargestellt. Einzig $\tau_{c,se,sq}$ zeigt ein streng monotonen Wachstum mit steigendem Agarosegehalt. Diese Zunahme beträgt im Bereich von 1 % bis 7,5 % insgesamt 58 %. $\tau_{c,tqtppi,sq}$ stagniert bis 2 % Agarose, fällt dann bis 4 % Agarose um 30 % und steigt bis zum Ende der Messreihe um 44 % an. Die aus den Tripelquantenkohärenzen der TQTPPI-Sequenz extrahierte Korrelationszeit $\tau_{c,tqtppi,tq}$ zeigt ein sehr ähnliches Verhalten. Nach einer Stagnation bis 3 % Agarose steigt $\tau_{c,tqtppi,tq}$ bis 4 % Agarose um 31 % an, fällt bis 5 % Agarose um 24 % ab und steigt schließlich bis zu einem Agarosegehalt von 7,5 % wieder um 72 % an. Bei $\tau_{c,tqf,tq}$ lässt sich ein stark oszillatorisches Verhalten finden. Von 3 % bis 5 % Agarose steigt $\tau_{c,tqf,tq}$ um 87 % an, fällt dann allerdings bei 7,5 %-igem Agarosegehalt um 51 % ab. Während der gesamten Messreihe ist $\tau_{c,se,sq} > \tau_{c,tqtppi,sq} > \tau_{c,tqtppi,tq}$. Die im unteren Teil von Abbildung 4.41 dargestellte Konzentrationsabhängigkeit lässt einen klareren Verlauf aller Kurven erkennen. So steigen bei fallender Konzentration alle Korrelationszeiten monoton an. Die Anstiege im Bereich von 154 mM bis 5 mM betragen für $\tau_{c,se,sq}$ 32 %, 35 % für $\tau_{c,tqtppi,sq}$, 57 % für $\tau_{c,tqtppi,tq}$ und 80 % für $\tau_{c,tqf,tq}$. Wie schon bei den 9,4 T-Messungen liegen $\tau_{c,tqtppi,tq}$ und $\tau_{c,tqf,tq}$ sehr dicht zusammen und man findet $\tau_{c,se,sq} > \tau_{c,tqtppi,sq} > \tau_{c,tqtppi,tq} \approx \tau_{c,tqf,tq}$.

Bei der Berechnung von χ besitzen insbesondere die Werte der Tripelquantenkohärenzen aus der TQTPPI-Sequenz erhebliche Fehler. Um dennoch Aussagen über die verbleibenden Konstanten machen zu können wurden wird $\chi_{tqtppi,tq}$ hier nicht beachtet. Die beiden aus den Singlequantenresonanzen berechneten Wechselwirkungskonstanten sind über den gesamten Bereich streng monoton steigend. Bei $\chi_{se,sq}$ beträgt die Zunahme 36 % und bei $\chi_{tqtppi,sq}$ 48 %. Im Fall von $\chi_{tqf,tq}$ findet eine Stagnation über den verfügbaren Bereich von 4 % bis 7,5 % Agarose statt.

Da die Fitfehler der Relaxationszeiten der einzelnen Messungen mit abnehmender Ionenkonzentration geringer sind, ergeben sich auch bei der Zuhilfenahme dieser Parameter für die Berechnung von χ kleinere Fehler. Im unteren Teil von Abbildung 4.42 sind die Verläufe der einzelnen Kopplungskonstanten in Abhängigkeit der Ionenkonzentration eingezeichnet. Für alle Kurven findet sich ein monoton steigendes Verhalten. Der Anstieg der einzelnen Konstanten beträgt 23 % für $\chi_{se,sq}$, 18 % für $\chi_{tqtppi,sq}$, 23 % für $\chi_{tqtppi,tq}$ und 19 % für $\chi_{tqf,tq}$. Die Verläufe von $\chi_{tqtppi,tq}$ und $\chi_{tqf,tq}$ liegen wieder sehr nahe zusammen. Wie schon bei den 9,4 T-Messungen ist $\chi_{tqtppi,sq} > \chi_{tqtppi,tq} \approx \chi_{tqf,tq} > \chi_{se,sq}$.

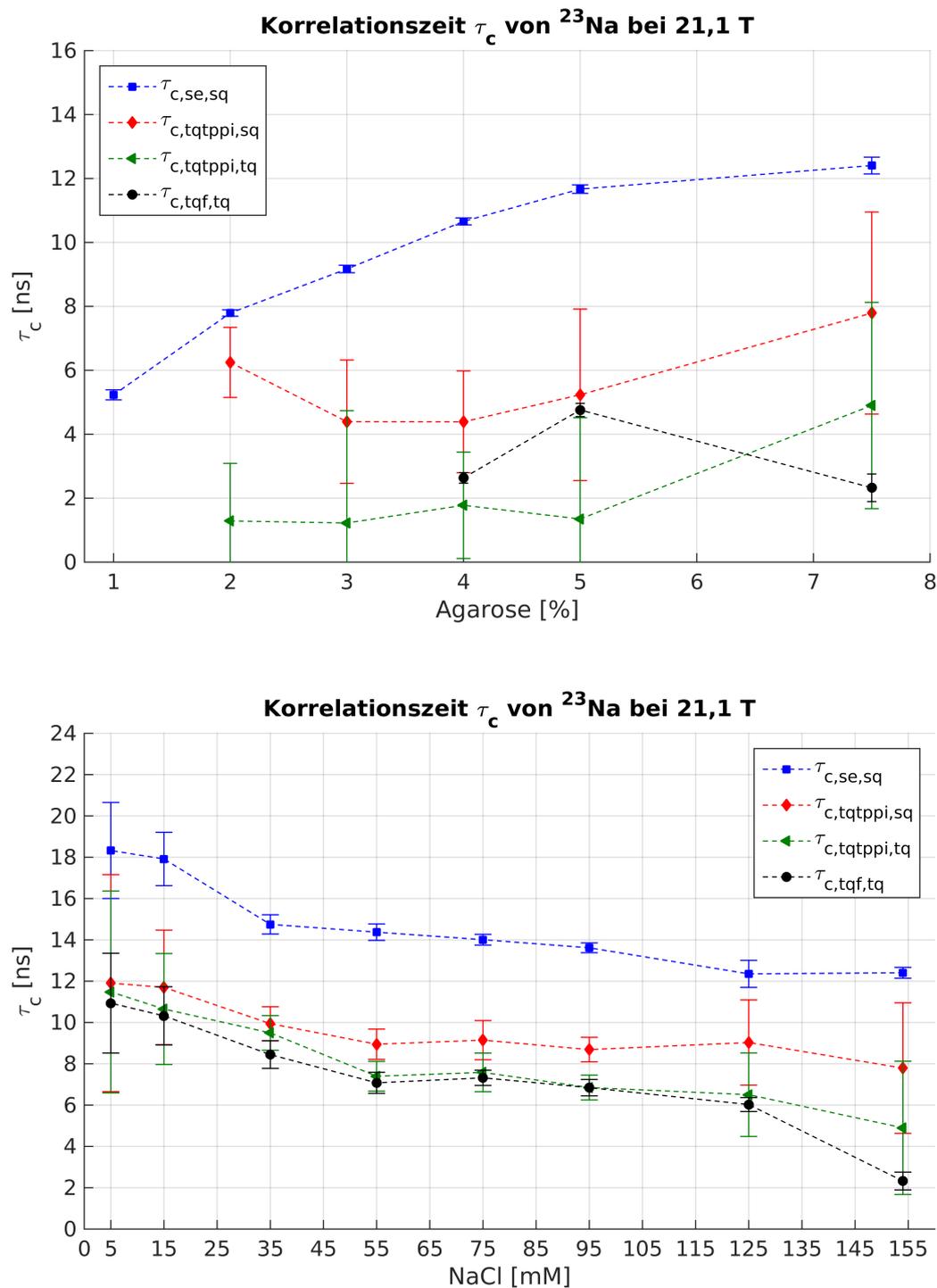


Abbildung 4.41: Berechnete Werte für τ_c von ^{23}Na bei 21,1 T. Oben: Abhängigkeit vom Agaroseanteil. Unten: Abhängigkeit von τ_c von der Ionenkonzentration. Die verschiedenen Kurven sind aus den Relaxationszeiten der unterschiedlichen Sequenzen berechnet. Blaue Kurve: Spin-Echo-Sequenz. Rote Kurve: Singlequantenresonanz der TQTPPI-Sequenz. Grüne Kurve: Tripelquantenresonanz der TQTPPI-Sequenz. Schwarze Kurve: TQF-Sequenz. Bis auf $\tau_{c,tqf,tq}$ nehmen alle Korrelationszeiten mit steigendem Agarosegehalt zu. Bei fallender Ionenkonzentration nehmen alle Kurve zu über die gesamte Messreihe hinweg zu.

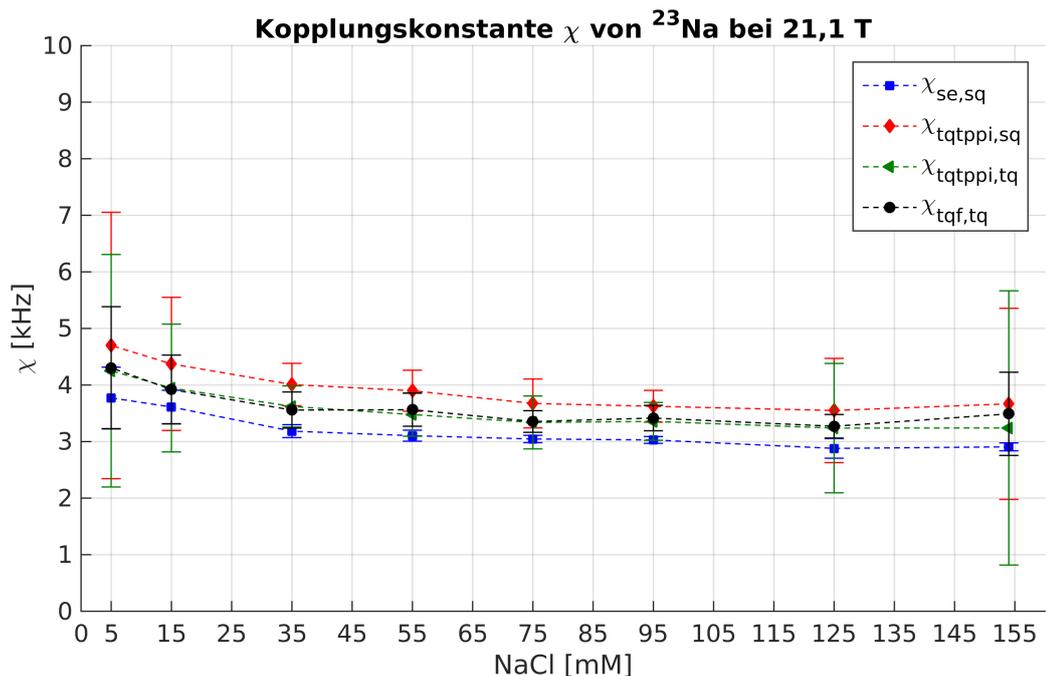
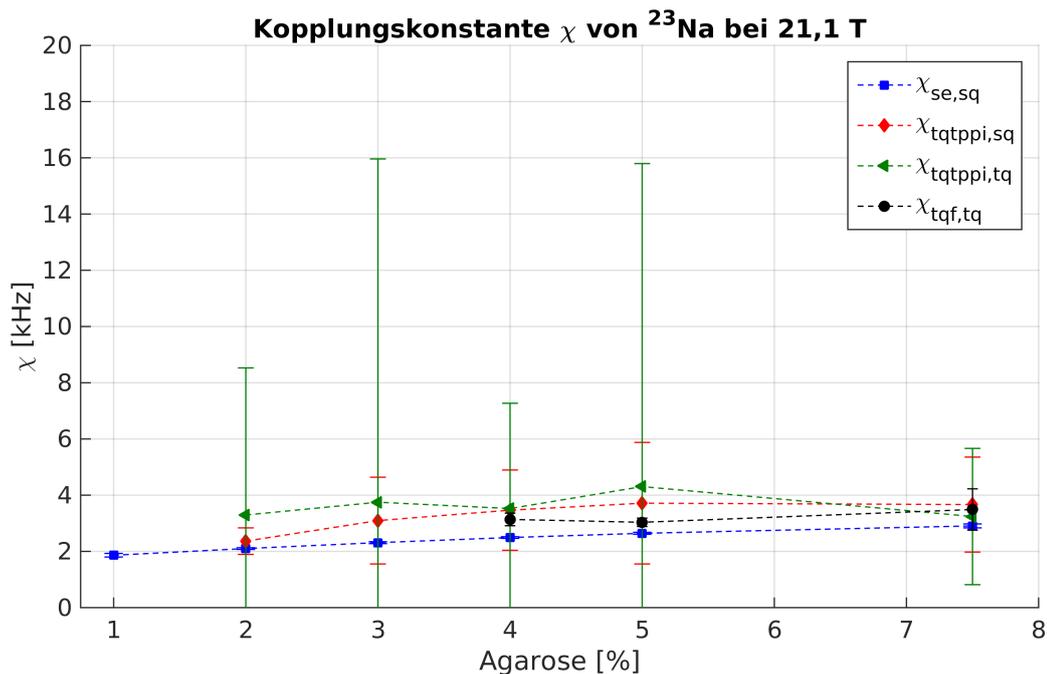


Abbildung 4.42: Berechnete Werte für χ von ^{23}Na bei 21,1 T. Oben: Abhängigkeit vom Agaroseanteil. Unten: Abhängigkeit von χ von der Ionenkonzentration. Die verschiedenen Kurven sind aus den Relaxationszeiten der unterschiedlichen Sequenzen berechnet. Blaue Kurve: Spin-Echo-Sequenz. Rote Kurve: Singlequantenresonanz der TQTPPI-Sequenz. Grüne Kurve: Tripelquantenresonanz der TQTPPI-Sequenz. Schwarze Kurve: TQF-Sequenz. Ein steigender Agarosegehalt hat einen Anstieg der berechneten Kopplungskonstanten zur Folge. Für $\chi_{tqtppi,tq}$ lassen die großen Fehler während der Agarosereihe keine quantitativen Aussagen zu. Bei fallender Ionenkonzentration kann bei jeder Kurve ein Anstieg beobachtet werden.

4.4.3 Chlor bei 21,1 T

Dieser Abschnitt enthält die Ergebnisse der Berechnung von τ_c und χ aus den ^{35}Cl -Daten bei einer Feldstärke von 21,1 T. Das Vorgehen sowie die Bezeichnung der einzelnen Konstanten sind Analog zu Abschnitt 4.4.1.

Abbildung 4.43 zeigt im oberen Teil den Verlauf von τ_c in Abhängigkeit der vorhandenen Agarose. Der Verlauf von $\tau_{c,se,sq}$ ist mit steigendem Agarosegehalt bis 5% monoton steigend, was eine Zunahme von 33% zur Folge hat. Bis zum Ende der Messreihe fällt $\tau_{c,se,sq}$ um 14% ab. Von Beginn der Messreihe an steigt $\tau_{c,tqtppi,sq}$ streng monoton an, während $\tau_{c,tqtppi,tq}$ bis 2% Agarose stagniert und dann ebenfalls streng monoton steigt. Für $\tau_{c,tqtppi,sq}$ beträgt die Gesamtzunahme 47% und für $\tau_{c,tqtppi,tq}$ 89%. Das Größenverhältnis von $\tau_{c,se,sq} > \tau_{c,tqtppi,sq} > \tau_{c,tqtppi,tq}$ bleibt über die gesamte Messreihe hinweg erhalten.

Die Korrelationszeiten in Abhängigkeit der Ionenkonzentration sind im unteren Teil der Abbildung zu sehen. Ein eindeutiges Verhalten lässt sich lediglich für $\tau_{c,se,sq}$ beobachten. Hier liegt ein monoton steigendes Verhalten bei abnehmender Ionenkonzentration vor, wobei $\tau_{c,se,sq}$ um insgesamt 58% ansteigt. Die beiden von den Relaxationszeiten der TQTPPI-Sequenz extrahierten Komponenten oszillieren entlang der Konzentrationsreihe. Bis 35 mM gilt stets $\tau_{c,se,sq} > \tau_{c,tqtppi,sq} > \tau_{c,tqtppi,tq}$. Bei 5 mM konnte aufgrund der schlechten Fitwerte keine Berechnung unter der Verwendung der TQTPPI-Daten vorgenommen werden.

Die Ergebnisse der Berechnung der Kopplungskonstanten χ sind in Abbildung 4.44 zu sehen. Oben ist der Verlauf in Abhängigkeit der vorhandenen Agarose aufgetragen. Man sieht, dass die Kurven keinen großen Schwankungen unterliegen. Für $\chi_{se,sq}$ findet sich ein streng monoton steigendes Verhalten mit einer Gesamtzunahme um 33%. Das Verhalten von $\chi_{tqtppi,sq}$ ist monoton steigend mit einer Gesamtzunahme von 27%. Trotz der großen Fehler im Bereich von 1% bis 2% Agarose kann für $\chi_{tqtppi,tq}$ auch ein leicht monoton steigendes Verhalten beobachtet werden. Insgesamt steigt $\chi_{tqtppi,tq}$ um 10% an. Über die gesamte Messreihe hinweg ist $\chi_{tqtppi,sq} > \chi_{tqtppi,tq} > \chi_{se,sq}$

Die Ionenkonzentrationsabhängigkeit von χ ist im unteren Teil der Abbildung zu sehen. Bei abnehmender Konzentration steigt $\chi_{se,sq}$ kontinuierlich um insgesamt 22% an. Betrachtet man $\chi_{tqtppi,sq}$ und $\chi_{tqtppi,tq}$, so kann aufgrund der großen Fehler keine eindeutige Aussage über das Verhalten bei abnehmender Konzentration getroffen werden. Allerdings scheint das Größenverhältnis $\chi_{tqtppi,sq} > \chi_{tqtppi,tq} > \chi_{se,sq}$ über die Messreihe hinweg erhalten zu bleiben.

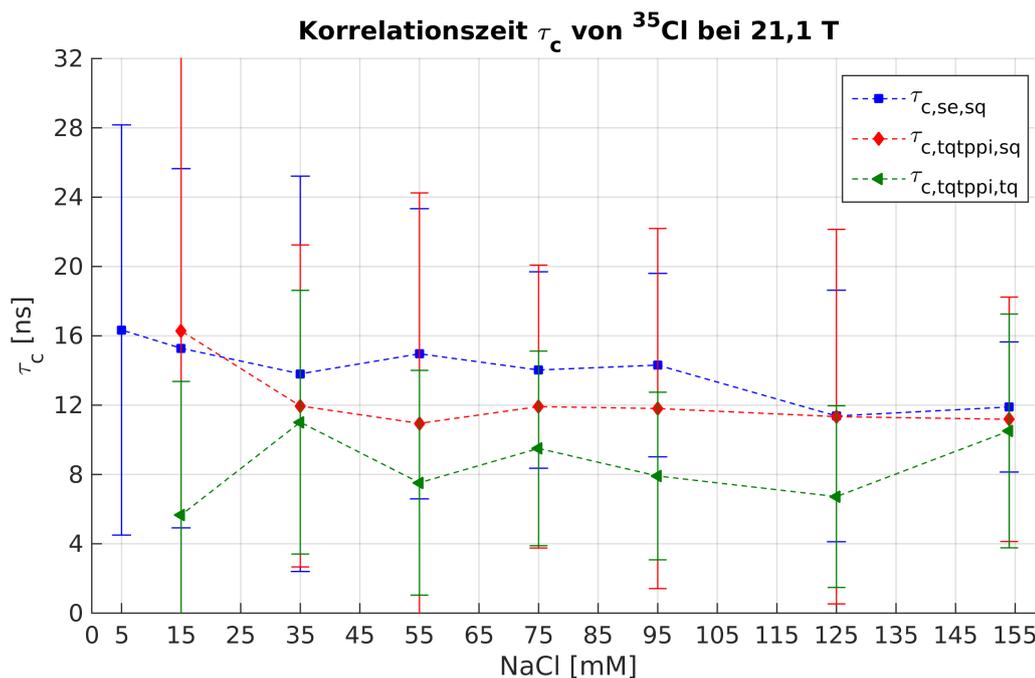
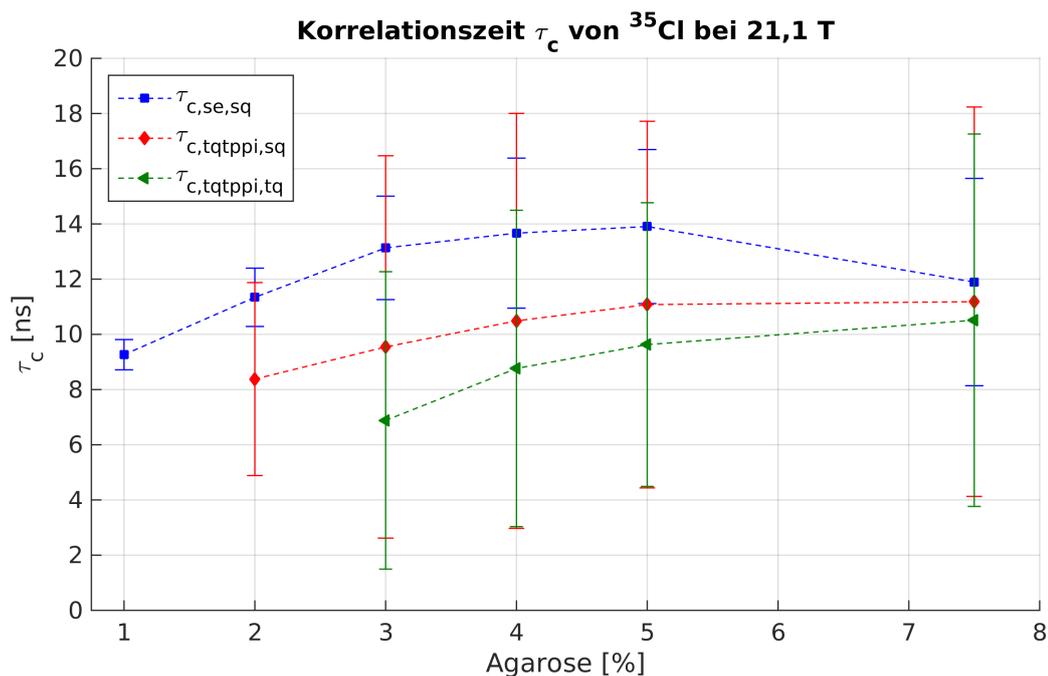


Abbildung 4.43: Berechnete Werte für τ_c von ^{35}Cl bei 21,1 T. Oben: Abhängigkeit vom Agaroseanteil. Unten: Abhängigkeit von τ_c von der Ionenkonzentration. Die verschiedenen Kurven sind aus den Relaxationszeiten der unterschiedlichen Sequenzen berechnet. Blaue Kurve: Spin-Echo-Sequenz. Rote Kurve: Singlequantenresonanz der TQTPPI-Sequenz. Grüne Kurve: Tripelquantenresonanz der TQTPPI-Sequenz. Alle Korrelationszeiten nehmen mit steigendem Agarosegehalt zu. Bei fallender Ionenkonzentration kann nur für $\tau_{c,se,sq}$ ein eindeutiges, monoton wachsendes, Verhalten beobachtet werden. Die beiden anderen Korrelationszeiten weisen ein oszillierendes Verhalten auf

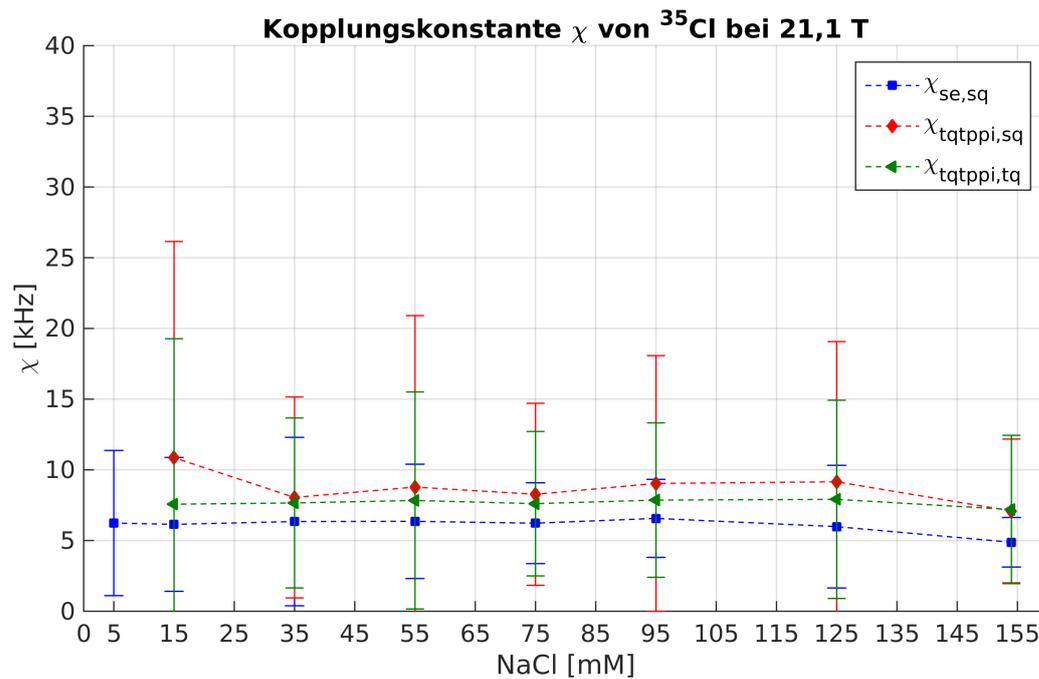
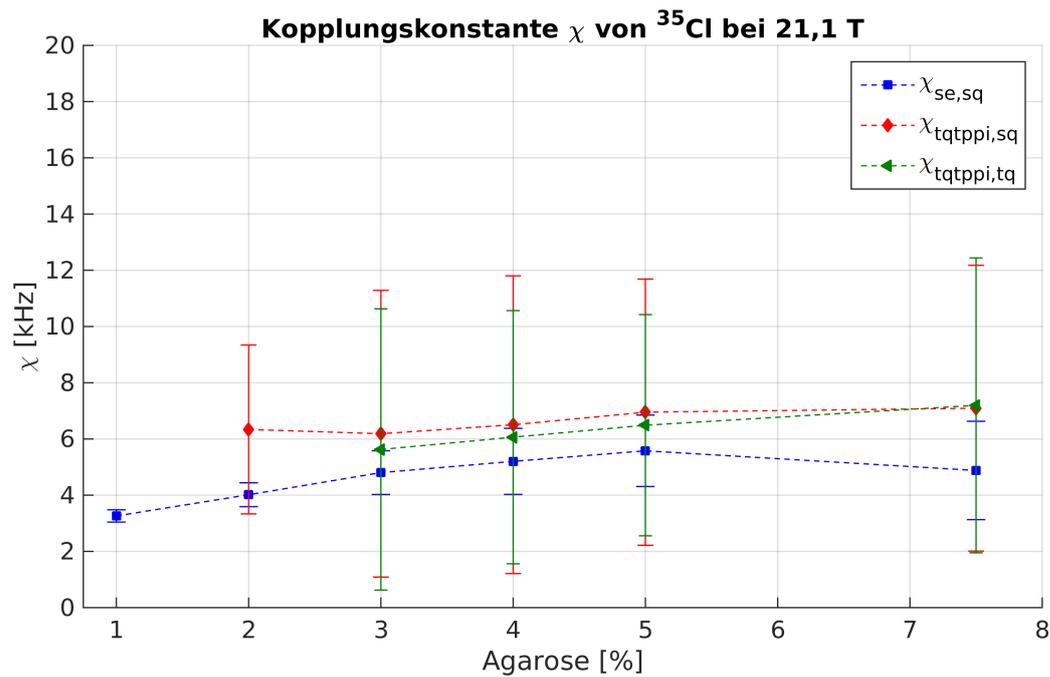


Abbildung 4.44: Berechnete Werte für χ von ^{35}Cl bei 21,1 T. Oben: Abhängigkeit vom Agaroseanteil. Unten: Abhängigkeit von χ von der Ionenkonzentration. Die verschiedenen Kurven sind aus den Relaxationszeiten der unterschiedlichen Sequenzen berechnet. Blaue Kurve: Spin-Echo-Sequenz. Rote Kurve: Singlequantenresonanz der TQTPPI-Sequenz. Grüne Kurve: Tripelquantenresonanz der TQTPPI-Sequenz. $\chi_{tqtppi,sq}$ und $\chi_{tqtppi,tq}$ nehmen kontinuierlich mit steigendem Agarosegehalt zu. $\chi_{se,sq}$ steigt bis 5% Agarose und nimmt zu Ende der Messreihe hin etwas ab. Bei fallender Ionenkonzentration kann bei jeder Kurve ein Anstieg beobachtet werden.

4.4.4 Kalium bei 21,1 T

In diesem Teil wird auf die Berechnung der Korrelationszeit und der Kopplungskonstanten von ^{39}K bei 21,1 T in Abhängigkeit vom Agarosegehalt und der Ionenkonzentration eingegangen. Alle Notationen sind in Analogie zu den Berechnungen bei ^{23}Na und ^{35}Cl gewählt.

Der Verlauf der Korrelationszeit von ^{39}K ist in der oberen Hälfte von Abbildung 4.45 zu sehen. Wird die Korrelationszeit aus den Ergebnissen der Einquantenkohärenzen ermittelt, so steigt $\tau_{c,se,sq}$ über den gesamten Verlauf der Messreihe streng monoton um 42 % mit der vorhandenen Agarose an. Die aus den Ergebnissen der TQTPPI-Messung gewonnenen Korrelationszeiten zeigen bei 2 % Agarose große Fehler im Vergleich zu den ermittelten Werten, was auf die Instabilitäten der Fitroutine zurückzuführen ist. Aus diesem Grund werden nur die Ergebnisse ab 3 % Agarose betrachtet. Die beiden Korrelationszeiten $\tau_{c,tqtppi,sq}$ und $\tau_{c,tqtppi,tq}$ wachsen ebenfalls bis zum Ende der Messreihe streng monoton an. Bei $\tau_{c,tqtppi,sq}$ beträgt dieser Zuwachs 42 % und bei $\tau_{c,tqtppi,tq}$ 36 %. Es findet sich wieder das Größenverhältnis $\tau_{c,se,sq} > \tau_{c,tqtppi,sq} > \tau_{c,tqtppi,tq}$.

Die untere Hälfte von Abbildung 4.45 zeigt die KCl-Abhängigkeit der Korrelationszeiten. Aufgrund der schlechten Qualität der Fitdaten bei 5 mM konnten bei dieser Konzentration keine Werte ermittelt werden. Nimmt die Ionenkonzentration von 154 mM auf 55 mM ab, so zeigt $\tau_{c,se,sq}$ keine nennenswerte Änderung. Anschließend fällt $\tau_{c,se,sq}$ bis 35 mM um 31 % ab. Da der Fehler von $\tau_{c,se,sq}$ bei 15 mM beträchtlich ist, kann hier keine genaue Aussage getroffen werden. Ein ähnliches Verhalten lässt sich bei der Betrachtung von $\tau_{c,tqtppi,sq}$ erkennen. Im Konzentrationsbereich von 154 mM bis 35 mM ist ein streng monotoner Anstieg um 36 % zu verzeichnen. Bis 15 mM fällt $\tau_{c,tqtppi,sq}$ um 21 %. Ein monoton steigendes Verhalten über den gesamten Konzentrationsbereich lässt sich bei $\tau_{c,tqtppi,tq}$ beobachten. Hier beträgt der Anstieg 68 %. Bis zu einer Konzentration von 55 mM herrscht wieder das Größenverhältnis $\tau_{c,se,sq} > \tau_{c,tqtppi,sq} > \tau_{c,tqtppi,tq}$. Die unter Verwendung der verschiedenen Korrelationszeiten ermittelten Werte der Kopplungskonstanten χ sind in Abbildung 4.46 eingezeichnet. Der Einfluss einer immer mehr eingeschränkten Molekularbewegung ist im oberen Teil der Abbildung zu sehen. Für $\chi_{se,sq}$ stellt sich ein streng monotoner Anstieg von insgesamt 40 % über die gesamte Messreihe ein. Im Bereich von 2 % bis 7,5 % Agarose lässt sich für $\chi_{tqtppi,sq}$ ein leichter Anstieg um 15 % ablesen. Aufgrund der sehr großen Fehler von $\chi_{tqtppi,tq}$ lassen sich keine Aussagen über den Verlauf treffen. Über den gesamten Verlauf der Messreihe findet man $\chi_{tqtppi,sq} > \chi_{se,sq}$.

Die Abhängigkeit von χ von der KCl-Konzentration ist im unteren Teil der Abbildung zu finden. Im Fall von $\chi_{se,sq}$ und $\chi_{tqtppi,sq}$ werden nur die Werte im Konzentrationsbereich von 154 mM bis 55 mM berücksichtigt, da die Fehler der restlichen Werte kaum Aussagen über den weiteren Verlauf zulassen. In diesem Bereich ist ein geringer, kontinuierlicher Anstieg von $\chi_{se,sq}$ um 4 % zu beobachten. Wird $\chi_{tqtppi,sq}$ betrachtet, so findet man ein oszillierendes Verhalten zwischen 6,19 kHz und 6,86 kHz. Die aus den Tripelquantenkohärenzen abgeleitete Kopplungskonstante $\chi_{tqtppi,tq}$ weist sehr große Fehler im Vergleich zu den ermittelten Werten auf, sodass eine verlässliche Aussage über den Verlauf nicht möglich ist. Auch hier findet man über den gesamten Bereich $\chi_{tqtppi,sq} > \chi_{se,sq}$.

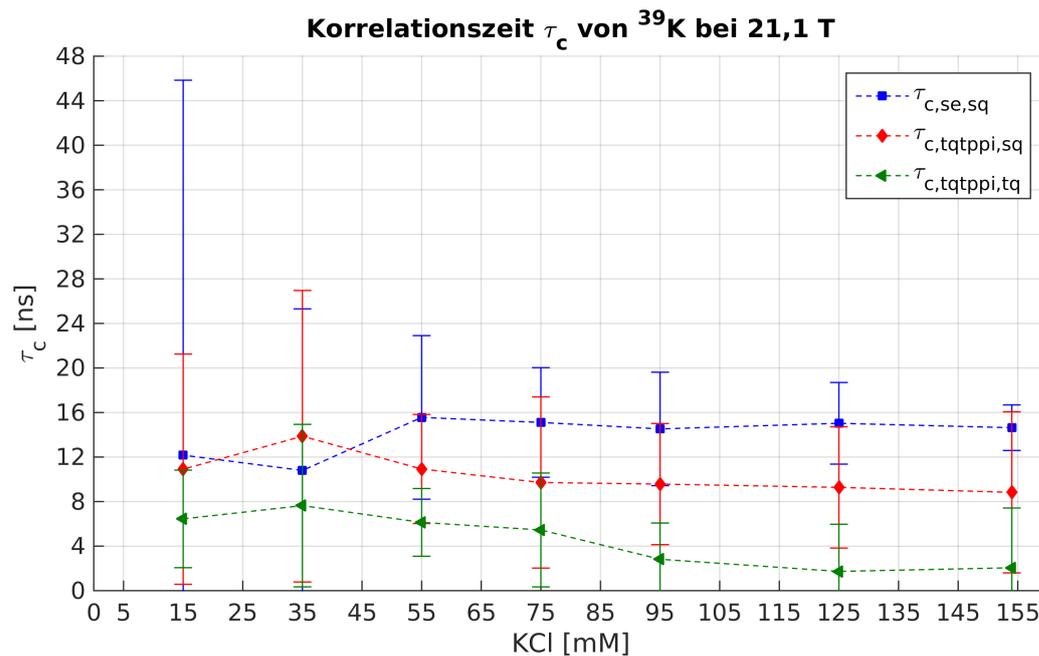
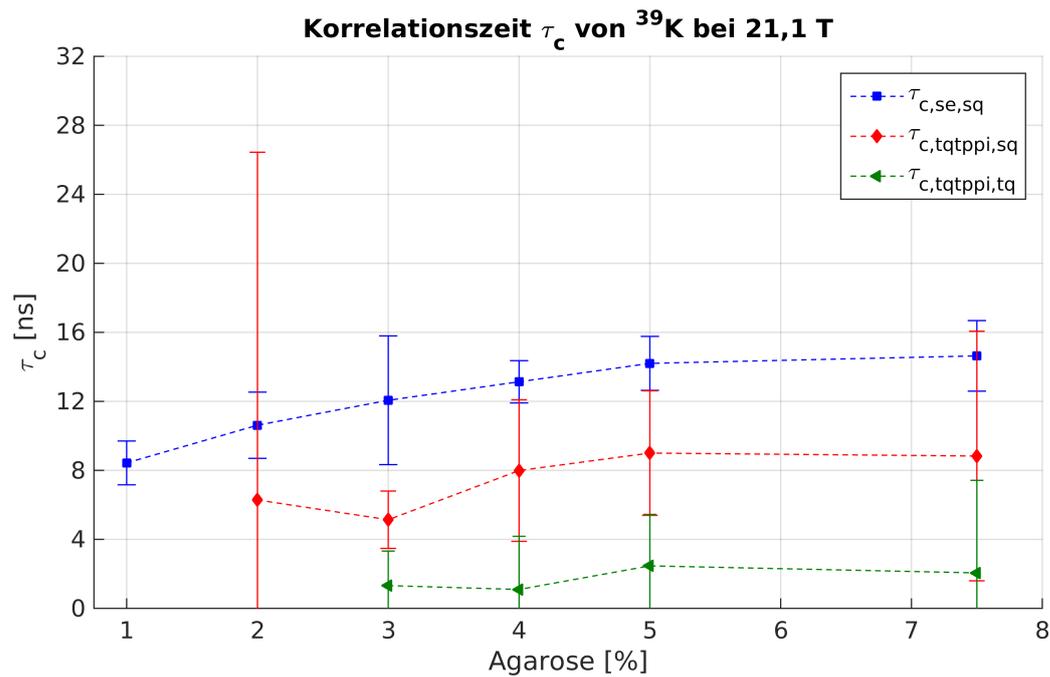


Abbildung 4.45: Berechnete Werte für τ_c von ^{39}K bei 21,1 T. Oben: Abhängigkeit vom Agaroseanteil. Unten: Abhängigkeit von τ_c von der Ionenkonzentration. Die verschiedenen Kurven sind aus den Relaxationszeiten der unterschiedlichen Sequenzen berechnet. Blaue Kurve: Spin-Echo-Sequenz. Rote Kurve: Singlequantenresonanz der TQTPPI-Sequenz. Grüne Kurve: Tripelquantenresonanz der TQTPPI-Sequenz. Alle Korrelationszeiten nehmen mit steigendem Agarosegehalt zu. Bei fallender Ionenkonzentration im Bereich von 154 mM bis 55 mM steigen alle Korrelationszeiten an.

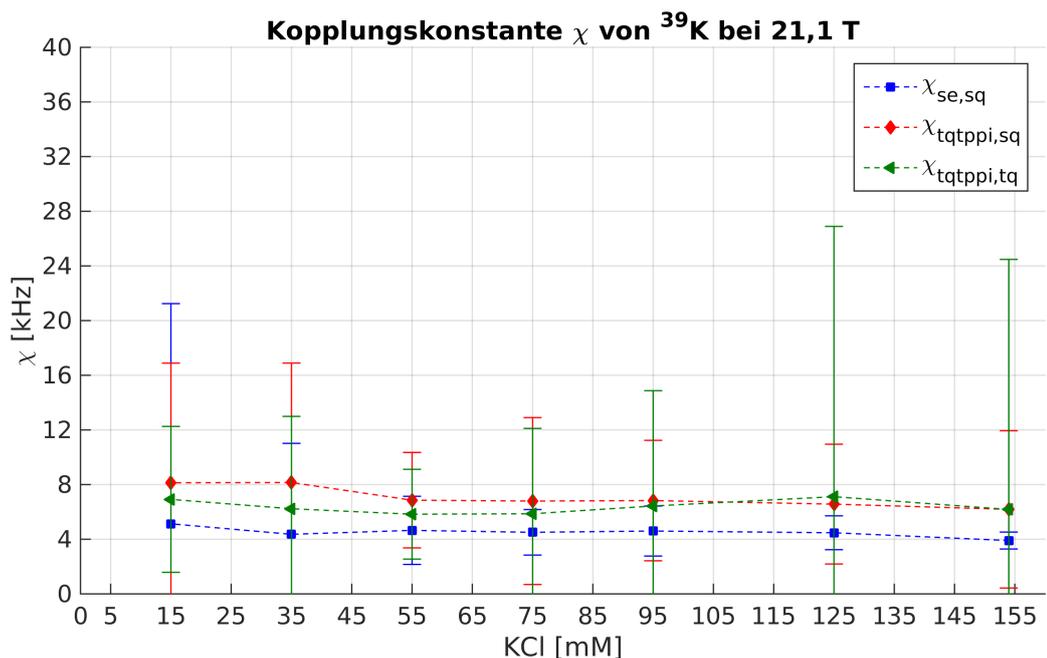
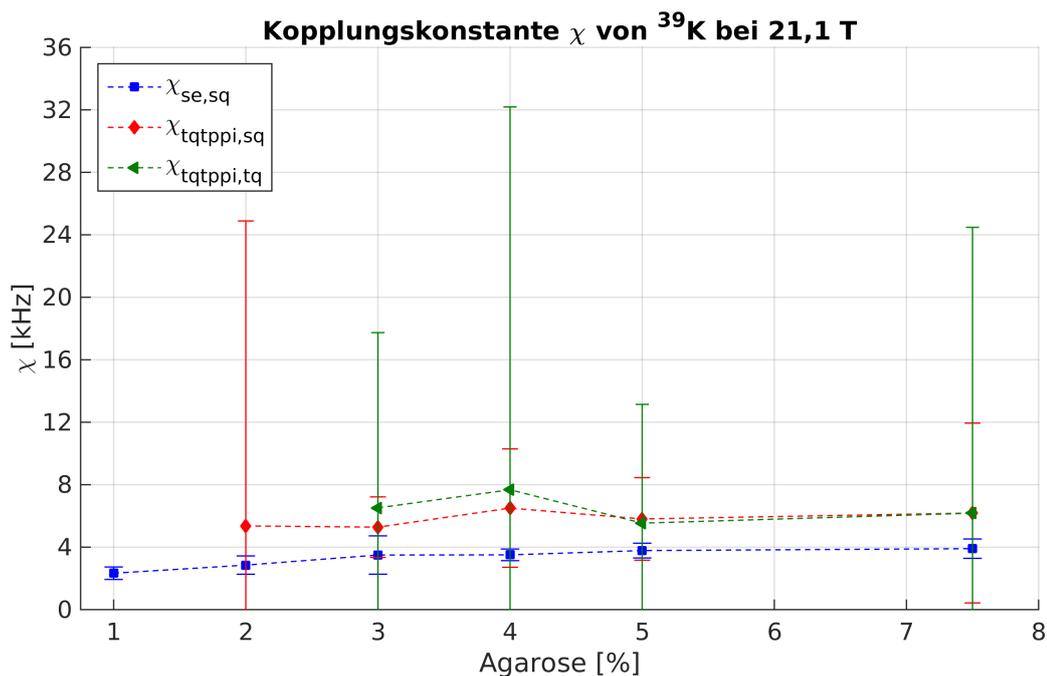


Abbildung 4.46: Berechnete Werte für χ von ^{39}K bei 21,1 T. Oben: Abhängigkeit vom Agaroseanteil. Unten: Abhängigkeit von χ von der Ionenkonzentration. Die verschiedenen Kurven sind aus den Relaxationszeiten der unterschiedlichen Sequenzen berechnet. Blaue Kurve: Spin-Echo-Sequenz. Rote Kurve: Singlequantenresonanz der TQTPPI-Sequenz. Grüne Kurve: Tripelquantenresonanz der TQTPPI-Sequenz. $\chi_{se,sq}$ und $\chi_{tqtppi,sq}$ nehmen kontinuierlich mit steigendem Agarosegehalt zu. Bei fallender Ionenkonzentration können geringe Anstiege für $\chi_{se,sq}$ und $\chi_{tqtppi,sq}$ beobachtet werden.

4.5 Untersuchung von dreidimensionalen Zellkulturen

Mit dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen Aufbau ist es möglich dreidimensionale Zellkulturen über einen längeren Zeitraum im MRT zu behalten. Um zu testen wie die Zellkultur auf Veränderungen ihrer Umgebung reagiert, können somit auch dynamische Untersuchungen durchgeführt werden. Der nachfolgende Abschnitt beinhaltet die Ergebnisse der TQTPPI-Messung von ^{23}Na am Bioreaktor bei einer Feldstärke von 9,4 T.

Zusätzlich zu der Falsche mit herkömmlichen Zellkulturmedium wurden, wie in Unterkapitel 3.4 erwähnt, 20 mM Ouabain in einer zweiten Flasche mit Zellkulturmedium bereitgestellt. Beide Flaschen wurden mit Hilfe der Gasmischanlage begast und im Wasserbad auf einer Temperatur von 43 °C gehalten. Mittels eines Dreiwegehahns konnte zwischen normalem Medium und ouabainhaltigem Medium umgeschaltet werden. Die verwendeten Protokolle sind in Abbildung 4.47 als Pfeildiagramme dargestellt. Das Ouabain-Protokoll ist in der oberen Zeile der Abbildung zu sehen. Zu Beginn der Messung wurde auf Medium mit Ouabain geschaltet und die Perfusion mit 400 $\mu\text{l}/\text{min}$ gestartet. Nach 15 min, das System enthielt nun einen 6 ml Bolus mit dem darin gelösten Ouabain, wurde unter Perfusion auf normales Medium gewechselt. In früheren Messungen wurde festgestellt, dass der Bolus nach 40 min im Reaktor ankommt. Da das Reaktorvolumen 3,5 ml beträgt wurde nach diesen 40 min noch weitere 10 min perfundiert, was 4,5 ml Medium entspricht. Dies hatte zur Folge, dass der Bolus genau in der Mitte des Reaktors war und diesen komplett ausfüllte. Um eine optimale Wirkung des Ouabains zu erzielen wurde zu diesem Zeitpunkt die Perfusion für 30 min abgestellt. Zum Schluss wurde der Bolus während einer 35 minütigen Perfusionsphase aus dem System gespült. Eine Begasung der beiden Flaschen mit 5 % CO_2 , 75 % N_2 und 20 % O_2 fand während der gesamten Messung statt.

In der zweiten Zeile von Abbildung 4.47 ist das Protokoll der Kontrollmessung zu sehen. Wie man sieht ist der zeitliche Ablauf gleich dem der Messung mit Ouabain. Bei der Kontrollmessung wurden zwei Flaschen mit identischem Kulturmedium verwendet. Die Vorgehensweise ist identisch zu der Messung mit Ouabain. Die Kontrollmessung diente dazu, etwaige Reaktionen der Zellkultur, die durch das Umschalten zwischen den Medien und dem An- bzw. Abstellen der Perfusion entstehen können, von dem Einfluss des Ouabains zu unterscheiden.

Insgesamt wurden drei verschiedene Messungen durchgeführt:



Abbildung 4.47: Versuchsprotokolle der Bioreaktormessung. Oben: Das Protokoll für die Messung mit Ouabain. Unten: Das Protokoll für die Kontrollmessung

- Ouabainprotokoll ohne Zellen
- Kontrollprotokoll mit Zellen
- Ouabainprotokoll mit Zellen

Um einen TQTPPI-FID mit der Unterdrückung von Doppelquantenkohärenzen aufzunehmen wurden 16 Phasenschritte und 64 Phasenzyklen bei einem T_R von 161,5 ms durchgeführt, was zu einer Aufnahmezeit von 2,76 min pro TQTPPI-FID führte. Ein gesamtes Messprotokoll enthält dann insgesamt 42 Repetitionen. Zusätzlich wurde der Flipwinkel vor jeder Messung kalibriert.

Messung ohne Zellen mit Ouabain

Oben in Abbildung 4.48 ist die Magnitude eines kompletten TQTPPI-Spektrums zu Beginn der Messung mit Ouabainprotokoll und ohne Zellen zu sehen. Die theoretischen Positionen aller zu erwartenden Resonanzlinien sind mittels der gestrichelten roten Linien und den Abkürzungen SQ (Singlequanten), DQ (Doppelquanten) und TQ (Tripelquanten) gekennzeichnet. Aufgrund des Anregungsprofils der verwendeten Oberflächenspule konnte keine vollständige Unterdrückung der Doppelquantenresonanz erreicht werden. Aus diesem Grund findet man neben der SQ-Resonanz bei 0,83 kHz eine DQ-Resonanz bei 1,67 kHz. Der theoretische Wert der TQ-Resonanz liegt bei 2,50 kHz und erwartungsgemäß ist ohne Zellen keine TQ-Resonanz vorhanden. Eine Vergrößerung des Spektrums zu verschiedenen Zeitpunkten ist im unteren Teil von Abbildung 4.48 zu sehen. Auch hier sind die theoretischen Positionen der einzelnen Resonanzlinien mit gestrichelten Linien in roter Farbe und mit den entsprechenden Abkürzungen gekennzeichnet. Die Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten sind entlang der y-Achse verschoben.

Wie schon beschrieben ist der Reaktor nach 50 min vollständig mit dem Bolus gefüllt. Man erwartet demnach die maximale Wirkung des Ouabains in dem Bereich zwischen 50 min und dem Wiederanschalten der Perfusion bei 80 min. Eine TQ-Resonanz kann zu keinem Zeitpunkt festgestellt werden. Dieses Ergebnis zeigt, dass die alleinige Anwendung von Ouabain keinen Einfluss auf das Messsignal hat.

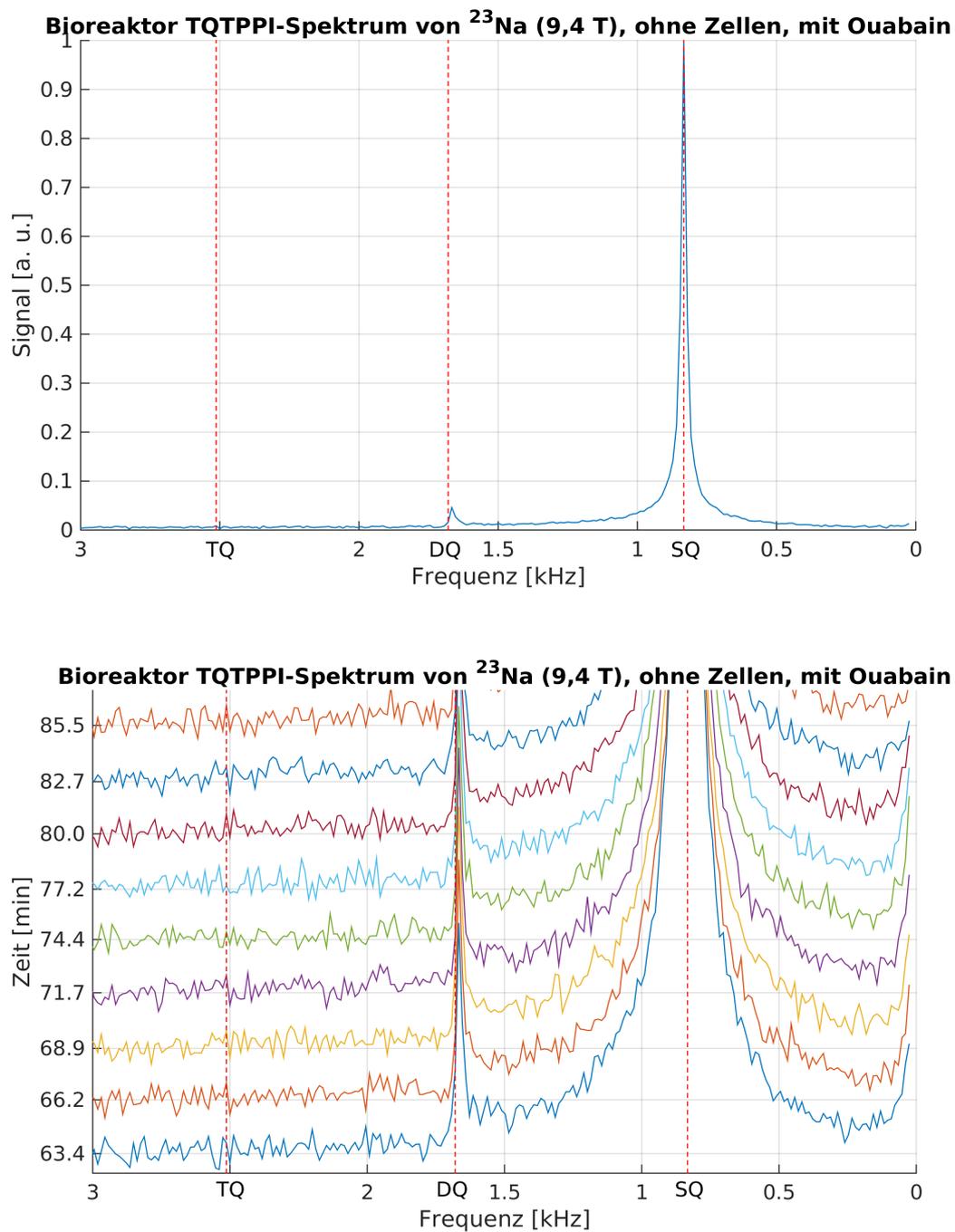


Abbildung 4.48: Oben: Magnitude des TQTPPI-Spektrum einer Messung mit Ouabain und ohne Zellen. Die gestrichelten roten Linien markieren die theoretischen Positionen aller zu erwartenden Resonanzen. Die Abkürzungen lauten wie folgt: SQ: Singlequanten. DQ: Doppelquanten. TQ: Tripelquanten. Man sieht SQ- und, aufgrund des inhomogenen Anregungsprofils der Oberflächenspule, DQ-Resonanzen. Unten: Vergrößerung des Spektrums zu verschiedenen Zeitpunkten. Eine TQ-Resonanz ist zu keinem Zeitpunkt zu erkennen.

Messung mit Zellen ohne Ouabain

Im Anschluss an die Messung ohne Zellen wurde eine Zellkultur in den Reaktor eingebracht und eine erneute Messung mit dem Kontrollprotokoll (vgl. zweite Zeile in Abbildung 4.47) durchgeführt.

Die Ziele der Messung waren, den Einfluss des An- und Abschaltens der Perfusion, sowie die Ankunft eines Bolus aus reinem Medium auf die Zellkultur zu untersuchen. Die Daten wurden wie in der Messung ohne Zellen aufgenommen und ausgewertet. Bei der Auswertung ließ sich kein erkennbarer Einfluss der Perfusionsunterbrechung feststellen. Eine TQ-Resonanz aufgrund des bloßen Vorhandenseins der Zellen blieb ebenfalls aus.

Messung mit Zellen mit Ouabain

Mit der bereits eingesetzten Zellkultur wurde dann der Einfluss des Ouabains auf das TQ-Signal untersucht. Dazu wurde das Ouabainprotokoll aus Abbildung 4.47 (obere Zeile) verwendet.

Die Vergrößerung der Spektren im Zeitraum von 63,4 min bis 85,5 min ist in Abbildung 4.49 zu sehen. Die Verschiebung entlang der y-Achse gibt die Aufnahmezeitpunkte der Spektren an. Bei 63,4 min befindet sich der Bolus bereits über 13 min im Reaktor und es ist noch kein TQ-Anteil zu sehen. Ab 66,2 min bildet sich ein klar erkennbarer TQ-Anteil aus. Dieser steigt bis 71,7 min an und bleibt dann bis zur Wiederherstellung der Perfusion erhalten. Während der Auswaschphase bei 82,7 min wird der TQ-Beitrag zunächst kleiner, bis er bei 85,5 min ganz verschwunden ist.

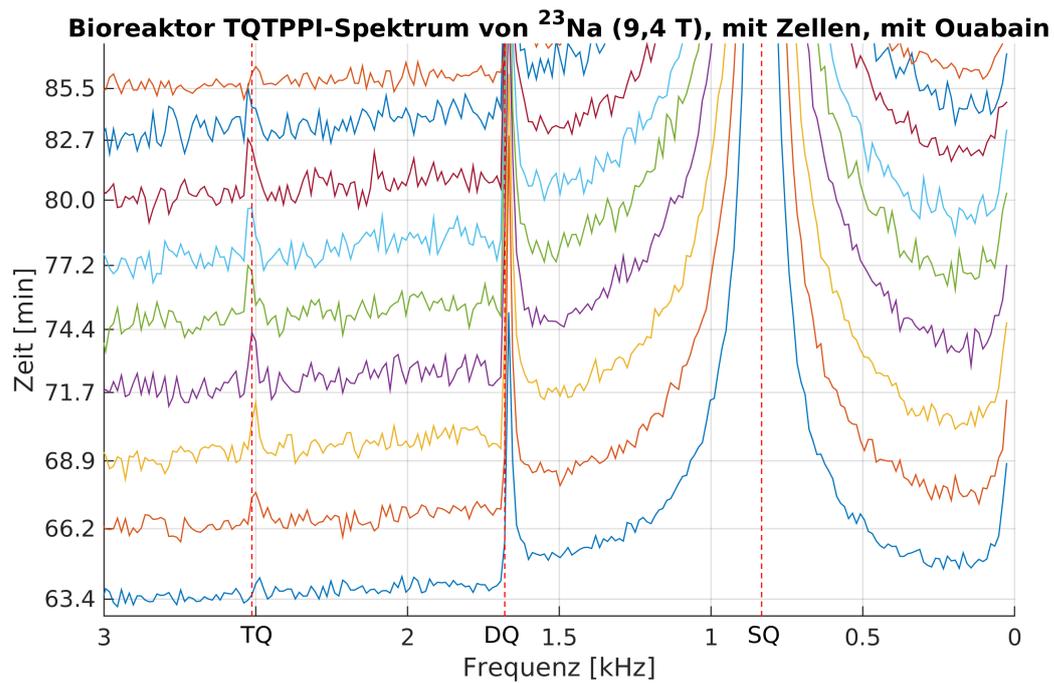


Abbildung 4.49: Oben: Magnitude des TQTPPI-Spektrum einer Messung mit Ouabain und mit Zellen. Die gestrichelten roten Linien markieren die theoretischen Positionen aller zu erwartenden Resonanzen. Wie bei der Messung ohne Zellen sieht man SQ- und DQ-Resonanzen. Unten: Vergrößerung des Spektrums zu verschiedenen Zeitpunkten. Eine TQ-Resonanz tritt bei 66,2 min auf und bleibt bis zum Wiederanschalten der Perfusion bei 80 min erhalten.

4.6 Anwendbarkeit der TQTPPI-Sequenz in der Bildgebung

Zum Abschluss dieses Kapitels wird nun noch auf die Anwendbarkeit der TQTPPI-Sequenz in der Bildgebung eingegangen. Aufgrund der minimalen Anzahl von 8 Phasenschritten im Phasenzyklus und der damit verbundenen längeren Messzeit wurde bei der Entwicklung nur eine zweidimensionale Variante einer UTE-Sequenz in Betracht gezogen. Wie bereits erwähnt bietet ^{23}Na das beste SNR und eignet sich von daher besonders gut für die Bildgebung. Um einen hohen Anteil an Tripelquantenkohärenzen zu gewährleisten wurde ausschließlich das 154 mM NaCl-Phantom mit 7,5% Agarose verwendet. Die Messungen wurden bei einer Feldstärke von 21,1 T durchgeführt

Nach der Datenaufnahme wurden die einzelnen Projektionen auf ein kartesisches Gitter interpoliert. Dies geschah in MATLAB mittels einer selbst programmierten Routine. In dieser Arbeit wurde noch keine Dichtekompensation auf die k -Raumdaten angewandt. Sich überlagernde k -Raumpunkte wurden während des Griddings gemittelt.

Position des Schichtselektionsgradienten

Der erste Schritt bei der Entwicklung der TQTPPI-2DUTE-Sequenz ist die Wahl der Position des Schichtselektionsgradienten. Theoretisch können der erste oder der dritte Puls mit dem Schichtselektionsgradienten kombiniert werden.

Um einen Datensatz mit der zweidimensionalen TQTPPI-UTE-Sequenz aufzunehmen wurde der ein TQTPPI-FID für jede Projektion aufgenommen. Was bedeutet, dass die Projektionen erst dann inkrementiert werden, nachdem alle Schritte im Phasenzyklus sowie die vorher eingestellte Anzahl der Phasenzyklen durchlaufen wurden. Wird nur eine Schicht angeregt entsteht somit ein dreidimensionaler, bei mehreren Schichten ein vierdimensionaler, Datensatz, bei dem die höchste Dimension immer den Verlauf des TQTPPI-FIDs enthält. Die Anwendung einer Fouriertransformation in Richtung der Evolutionszeit liefert, wie auch bei der Spektroskopie, ein TQTPPI-Spektrum an dem sich die Anteile von Tripel- und Singlequantenkohärenzen ablesen lassen.

Der Vergleich der Realteile zweier Spektren der TQTPPI-2DUTE-Sequenz ist in Abbildung 4.50 zu sehen. Bei beiden Datensätzen wurde eine 25 mm dicke Schicht angeregt. Die restlichen Parameter sind $T_R = 140$ ms, $\tau_{\text{Mix}} = 150$ μs , $\Delta\tau_{\text{Evo}} = 550$ μs , die Anzahl der Phasenschritte ist gleich 16, die der Phasenzyklen gleich 8, $\tau_{\text{Grad}} = 8$ ms, das FoV ist gleich 65^2 mm², die Matrixgröße beträgt 80^2 und die Pulsdauer $\tau = 150$ μs . Bei allen drei Pulsen handelt es sich um Rechteckpulse. Die Spektren wurden aus dem ersten Punkt des TQTPPI-FIDs der jeweils ersten Projektion gewonnen. Der einzige Unterschied ist die Position des Schichtselektionsgradienten. Im oberen Teil der Abbildung wird dieser während des ersten, im unteren Teil während des dritten Pulses ausgeführt.

Wird der erste Puls als schichtselektiver Puls verwendet (vgl. Abbildung 4.50 oben), so sieht man die SQ-Resonanz bei 0,23 kHz und die deutlich ausgeprägte TQ-Resonanz bei 0,68 kHz. Die roten Linien kennzeichnen die Grenzen der Resonanzen. Ist der dritte Puls schichtselektiv, so unterscheidet sich das gewonnene Spektrum wesentlich vom vorigen. Wie man im unteren Teil

von Abbildung 4.50 sieht, ist die SQ-Resonanz um $\pi/2$ phasenverschoben. Eine TQ-Resonanz lässt sich in dem Spektrum nicht finden.

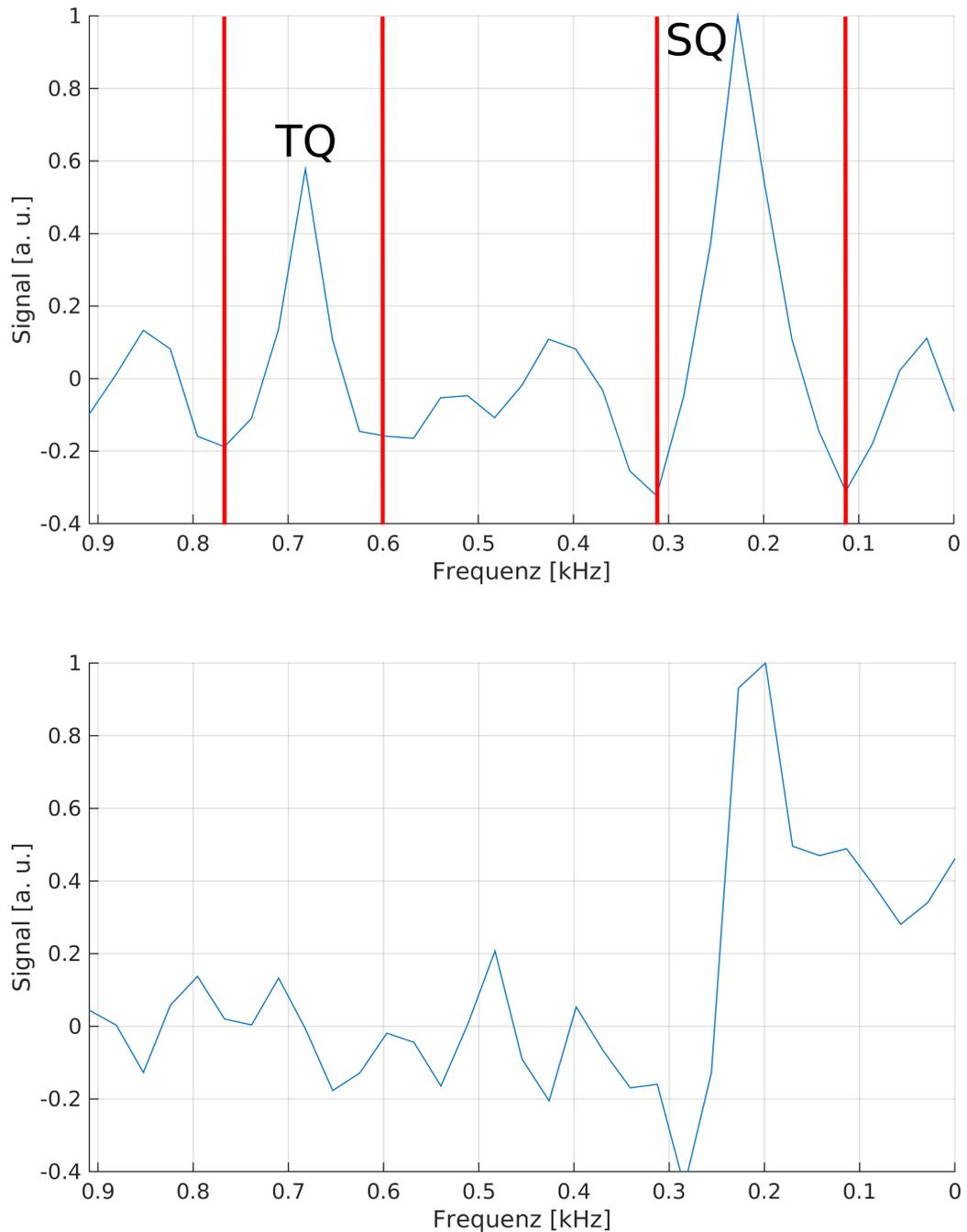


Abbildung 4.50: Vergleich der Realteile zweier Spektren der TQTPPI-2DUTE-Sequenzen mit unterschiedlicher Schichtselektion bei 21,1 T. Oben: Schichtselektion während des ersten Pulses. Unten: Schichtselektion während des dritten Pulses. Der TQ-Anteil ist bei der Schichtselektion während des dritten Pulses nicht vorhanden und die Singlequantenresonanz ist phasenverschoben.

Aufgrund des höheren TQ-Anteils eignet sich der erste Puls besser für die schichtselektive Anregung. Aus diesem Grund wird im restlich Teil dieser Arbeit ausschließlich der erste Puls für die Schichtselektion verwendet.

Einfluss der Gradeintenverzögerung

Nun wird der Einfluss der Gradientenverzögerung τ_{Grad} auf das Messsignal untersucht. Wie aus den Abschnitten 2.4.4 und 3.5.3 hervorgeht, steigt der Tripelquantenanteil erst schnell an, bevor dieser nach Erreichen des Maximums langsam abfällt. Aus diesem Grund ist es sinnvoll die Datenakquisition zu starten, während der TQ-Anteil sein Maximum erreicht.

Um den Einfluss von τ_{Grad} auf das Signal der bildgebenden Sequenz zu untersuchen wurde dieselbe Sequenz mit dem ersten Puls als Schichtselektion wie im vorigen Abschnitt verwendet. Alle Parameter bis auf τ_{Grad} sind dabei unverändert. Abbildung 4.51 zeigt die Maximalwerte der Realteile der Single- und Tripelquantenresonanz der Spektren, wie sie auch in Abbildung 4.50 zu sehen sind, in Abhängigkeit von τ_{Grad} . Die Werte wurden auf den Bereich zwischen 0 und 1 normiert

Wird τ_{Grad} erhöht, so fällt der SQ-Anteil (blau) immer weiter ab, wohingegen der TQ-Anteil (rot) erst von 6 ms bis 8 ms ansteigt und dann ein Plateau bis 17 ms bildet. Im weiteren Verlauf folgt der TQ-Anteil dem SQ-Anteil und fällt immer weiter ab. Das bestmögliche Ergebnis bei der Verwendung des 7,5 %-igen Agarosephantoms lässt sich demnach erzielen indem τ_{Grad} gleich 8 ms gesetzt wird (rote gestrichelte Linie) und die Datenakquisition unmittelbar nach dieser Verzögerung beginnt.

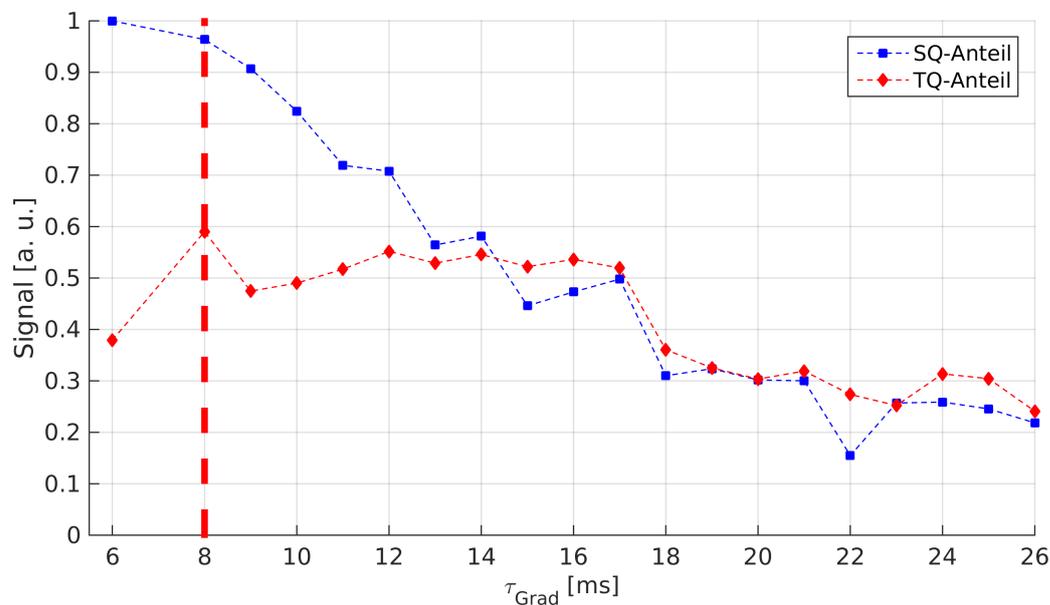


Abbildung 4.51: Einfluss von τ_{Grad} auf die SQ- und TQ-Anteile. Der SQ-Anteil (blaue Kurve) nimmt kontinuierlich mit τ_{Grad} ab. Der TQ-Anteil (rote Kurve) steigt erst leicht an, bildet ein Plateau und fällt ab 17 ms kontinuierlich ab. Der ideale Wert für die Gradientenverzögerung ist hier 8 ms und wird durch die rote gestrichelte Linie markiert

Rekonstruktion des Bilddatensatzes

Um die Daten der TQTPPI-2DUTE-Sequenz zu rekonstruieren werden sie zunächst auf ein kartesisches Gitter interpoliert. Sich überlappende k -Raumpunkte werden dabei gemittelt. So entsteht für jeden Schritt im Phasenzyklus und eine zweidimensionale k -Raummatrix. Der nächste Schritt besteht in einer zweidimensionalen Fouriertransformation jeder dieser Matrizen, sowie einer Fouriertransformation in Richtung des Phasenzyklusses. Der Datensatz besteht dann aus zweidimensionalen Bildmatrizen, welche die spektroskopische Information der TQTPPI-Sequenz entlang der Richtung des Phasenzyklusses enthalten. Mit Hilfe der spektroskopischen Information kann nun jeweils ein Bild aus dem SQ- und TQ-Anteil rekonstruiert werden. Dazu werden die Absolutbeträge der Bildmatrizen, welche an den Stellen der SQ- und TQ-Resonanz lokalisiert sind verwendet.

In Abbildung 4.50 sind die Bereiche der SQ- und TQ- Resonanzen durch die roten Linien markiert.

Um den Datensatz aufzunehmen wurde eine Schicht mit 9 Phasenzyklen und 16 Phasenschritten, zur Doppelquantenunterdrückung, angeregt. Die restlichen Parameter sind $T_R = 140 \mu\text{s}$, $\text{FoV} = 65^2 \text{ mm}^2$, Matrixgröße = 80^2 , Schichtdicke = 25 mm, $\tau = 150 \mu\text{s}$, $\tau_{\text{Mix}} = 150 \mu\text{s}$, $\Delta\tau_{\text{Evo}} = 500 \mu\text{s}$, $\tau_{\text{Grad}} = 8 \text{ ms}$, die Anzahl der Projektionen ist 252 und es wurden 4 Mittelungen ausgeführt.

Um das TQ-Bild zu rekonstruieren wurden die Bildmatrizen von 0,67 kHz bis 0,86 kHz gemittelt und der Absolutbetrag genommen. Das Ergebnis der Rekonstruktion ist in der oberen Zeile von Abbildung 4.52 zu sehen.

In der oberen Zeile sind links das rekonstruierte SQ-Bild und rechts das TQ-Bild zu sehen. Die Intensitäten der Bilder geben das SNR wieder. Dieses wurde bestimmt, indem ein Bereich außerhalb des Signal ausgewählt, der Mittelwert bestimmt und die entstandene Bildmatrix durch diesen Wert geteilt wurde. Das Verhältnis zwischen dem maximalen SNR des TQ- und des SQ-Bildes beträgt 0,37. Beide Bilder weisen Inhomogenitäten auf. Zum Vergleich ist in der Mitte der zweiten Zeile von Abbildung 4.52 ein Bild, welches mit der Standardsequenz von Bruker aufgenommen wurde. Alle Sequenzparameter bis auf die Anzahl der Mittelungen (in diesem Fall 1) sind gleich denen der TQTPPI-2DUTE-Sequenz. Auch hier ist das Bild etwas inhomogen, allerdings ist der Intensitätsverlauf von rechts unten nach links oben gleichmäßig. Die Intensitäten der TQTPPI-Messung sind eher ungleichmäßig verteilt.

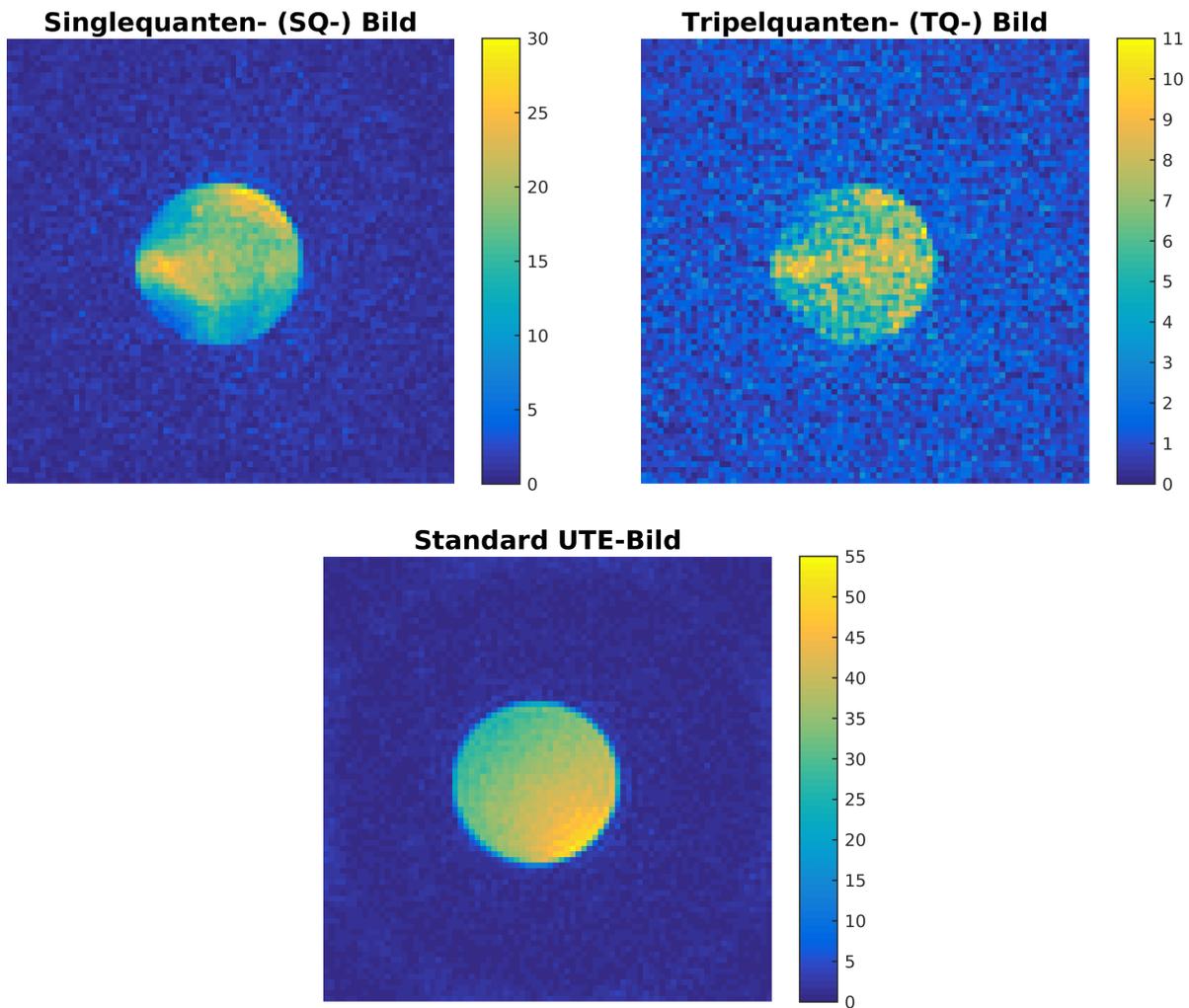


Abbildung 4.52: Rekonstruierte Bilder der TQTPPI-2DUTE-Sequenz bei 21,1 T. Oben links: Rekonstruiertes SQ-Bild. Oben rechts: Rekonstruiertes TQ-Bild. Unten Mitte: Rekonstruiertes Bild mit der Standardsequenz von Bruker aufgenommen. Die Farbbalken geben das SNR an. Im TQ- sowie im SQ-Bild sieht man Intensitätsinhomogenitäten. Das SNR-Verhältnis TQ/SQ beträgt 0,37

Kapitel 5

Diskussion

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert und bewertet.

5.1 Messung und Vergleich der Relaxationszeiten von Nullquantenkohärenzen

Die agaroseabhängigen ^{23}Na -Messungen bei 9,4 T und 21,1 T weisen eine Abnahme von T_1 mit zunehmendem Agaroseanteil auf. Der Vergleich mit der Literatur [SBGG10] zeigt eine gute Übereinstimmung. Bei den Messungen mit 7,5 %-igem Agarosegel zeigt sich bei abnehmender Ionenkonzentration eine weitere Abnahme der T_1 -Relaxationszeit bei beiden Feldstärken. In dieser Arbeit wurde ausschließlich die Relaxation in isotroper Umgebung vorausgesetzt. Dies war aufgrund der homogenen Proben auch gerechtfertigt und somit ist dieses Verhalten laut Abschnitt 2.3.3 auch zu erwarten. Wie in Abschnitt 2.3.5 behandelt, sollten laut dem Einkompartiment-Modell im Bereich $\omega_0\tau_c \ll 1$ die Relaxationszeiten bei steigender Korrelationszeit sich erst monoexponentiell verhalten, dann abnehmen und einen biexponentiellen Charakter ausbilden. Dies konnte durch die Agarosemessungen bestätigt werden, womit für diese Messungen die Wahl des Einkompartiment-Modells gerechtfertigt ist. Eine biexponentielle T_1 -Relaxation konnte aber selbst bei einer Feldstärke von 21,1 T nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Im Fall von ^{35}Cl gibt es in der Literatur einschlägige Nachweise einer biexponentiellen T_1 -Relaxation [KAS⁺10, SEK⁺14]. Dennoch konnte in dieser Arbeit keine biexponentielle Nullquantenrelaxation nachgewiesen werden. Die ermittelten Werte für die monoexponentielle Relaxation stimmen jedoch gut mit der Literatur überein. Das abnehmende Verhalten der Nullquantenrelaxationszeit bei steigendem Agaroseanteil und abnehmender Ionenkonzentration passt ebenfalls zu der behandelten Theorie in Abschnitt 2.3.3.

Die Messungen der Nullquantenkohärenzen von ^{39}K zeigten ebenfalls ein rein monoexponentielles Verhalten. Bei Abnahme der Ionenkonzentration konnte ein wesentlich größerer Einfluss auf die T_1 -Relaxationszeit als bei den anderen Kernen beobachtet werden. Der Vergleich der

ermittelten Werte mit der Literatur ergibt eine gute Übereinstimmung [KSW⁺90].

5.2 Messung und Vergleich der Relaxationszeiten von Einquantenkohärenzen

Wird der Agaroseanteil erhöht, so wird die Bewegungsfreiheit der Ionen immer mehr eingeschränkt und die Korrelationszeit τ_c steigt. Genauso sollte es sich bei einer abnehmenden Ionenkonzentration verhalten, da dann immer mehr Bindungsstellen für die Ionen zur Verfügung stehen und somit die Bewegungsfreiheit weiter eingeschränkt wird.

Laut dem Einkompartiment-Modell erwartet man bei den gewählten Agaroseanteilen, erst ein monoexponentielles Abfallen, dann eine biexponentielle Relaxation mit einer Aufspaltung der Relaxationszeiten. Eine abnehmende Ionenkonzentration sollte eine weitere Verringerung der Relaxationszeiten mit sich ziehen. Für ^{23}Na konnten diese Vermutungen durch die Ergebnisse der Einquantenmessungen bestätigt werden. Weiter wurde bei steigender Feldstärke eine Erhöhung der Relaxationszeiten erwartet, was ebenfalls durch die Messungen der Einquantenrelaxationsprozesse von ^{23}Na bestätigt werden konnte. Wie man anhand der Tabellen B.5 und B.7 sehen kann, sind die T_2 -Werte bei 21,1 T höher als bei 9,4 T und die Anwendung des Einkompartiment-Modells scheint aufgrund dieser Werte gerechtfertigt. Die Ermittelten Werte für $T_{2l,sq}$ und $T_{2s,sq}$ sinken für beide Feldstärken mit steigendem Agarosegehalt und abnehmender Ionenkonzentration. Eine Tatsache, die sehr gut mit Ansatz in Abschnitt 2.3.3 beschrieben wird. Der verwendete Ansatz sagt aber auch einen gleichbleibenden Anteil von 0,6/0,4 von schnell und langsam relaxierender Komponente voraus. Wie man anhand der Fitergebnisse in den Tabellen B.5 und B.7 sieht, ist dies nicht der Fall. Demnach steigt der Anteil der langsamen Komponente mit dem Agaroseanteil an. Dass dieser Effekt nicht im Modell berücksichtigt wurde, kann an der Voraussetzung einer isotropen Umgebung liegen. Alle ermittelten Werte stimmen dennoch gut mit der Literatur überein [SBGG10].

Für ^{35}Cl stellt sich die Situation ähnlich dar. Mit steigendem Agarosegehalt nehmen beide Komponenten der T_2 -Relaxationszeit ab (vgl. Abbildung 4.10) und die ermittelten Werte sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur [SEK⁺14]. Der Anstieg der Werte für $T_{2l,sq}$ von ^{35}Cl bei NaCl-Konzentrationen < 35 mM bei gleichzeitiger Abnahme von $T_{2s,sq}$ lässt sich ebenfalls sehr gut mit dem Einkompartiment-Modell (vgl. Abbildung 2.15) anhand einer weiter steigenden Korrelationszeit erklären. Wie bei ^{23}Na steigt der Anteil von $T_{2l,sq}$ mit dem Agarosegehalt an.

Die Relaxation der Einquantenkohärenzen von ^{39}K verläuft analog zu der von ^{23}Na und ^{35}Cl . Auch hier können die Prozesse gut mit dem Einkompartiment-Modell beschrieben werden. Ein Anstieg von $T_{2l,sq}$ bei niedrigen Ionenkonzentrationen kann allerdings bei ^{39}K nicht beobachtet werden. Dies kann zwei Gründe haben: Einerseits war es mit der ^{39}K -Spule kaum möglich bei niedrigen Ionenkonzentrationen eine gute Magnetfeldhomogenität zu erreichen, was zu einem zusätzlichen Korrelationsverlust führt. Andererseits musste bei der Messung von Ionenkon-

zentrationen ≤ 35 mM eine hohe Anzahl an Mittelungen verwendet werden. Dies führte zu einem zusätzlichen Erwärmen der Probe und somit auch zu einer Verringerung der Korrelationszeit. Die gemessenen Werte für die Einquantenrelaxationsprozesse stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit der Literatur überein [URN13].

5.3 Messung von Tripelquantenkohärenzen

Das Signal der TQTPPI-Sequenz ist, wie jedes multiquantengefilterte Signal, sehr empfindlich gegenüber Inhomogenitäten im Hauptmagnetfeld. Wie Matthies [Mat10] gezeigt hat, liegt die Ursache hierfür an den relativen Phasen zwischen den Signalkomponenten, welche sich in den Relaxationsperioden zwischen den einzelnen HF-Pulsen aufbauen.

Bei den ^{23}Na -Messungen war es aufgrund der relativ hohen Signalstärke gut möglich einen exakten Shim des Hauptmagnetfelds zu erreichen. Dennoch ist es bei geringen Agaroseanteilen aufgrund des geringeren TQ-Anteils schwierig, stabile Fitergebnisse zu erhalten. So war es bei einer Feldstärke von 9,4 T erst ab 3% Agarose möglich verlässliche Werte aus den TQTPPI-Daten zu ermitteln. Bei 21,1 T konnten teilweise erst ab 4% Agarose verlässliche Werte ermittelt werden. Die Ergebnisse der ^{23}Na -Messungen bei verschiedenen Ionenkonzentrationen weisen bei beiden Feldstärken geringe Streuungen auf.

Bei geringen Agaroseanteilen weisen die TQF-Daten ebenfalls größere Fehler auf und die errechneten Parameter sind bei 9,4 T ab 2% Agarose und bei 21,1 T ab 4% Agarose verlässlich. Hier stellt sich wieder die Frage, ob die Annahme einer isotropen Umgebung gerechtfertigt ist. Über die gesamte Messreihe unterschiedlicher Ionenkonzentrationen liefert auch die TQF-Sequenz verlässliche Werte.

Eine sehr interessante Tatsache ist der oft parallele Verlauf der mit Hilfe der TQTPPI- und der TQF-Sequenz ermittelten Relaxationszeiten. Man kann dies besonders gut in den Verläufen der Ionenkonzentrationsreihe sehen. Bei einer Feldstärke von 9,4 T liegen noch Unterschiede in den Werten der langsam relaxierenden Komponenten vor, die Verläufe dieser Komponenten sind aber parallel zueinander (vgl. Abbildung 4.34). Die beiden langsam relaxierenden Komponenten aus den Werten der TQF- und der TQTPPI-Sequenz weisen bei 9,4 T ebenfalls einen parallelen Verlauf jedoch in einem gleichen Wertebereich auf. Bei 21,1 T ist die Ähnlichkeit noch größer. Im Verlauf der Konzentrationsreihe weisen die langsam sowie die schnell relaxierenden Komponenten beinahe identische Werte auf. Diese Ähnlichkeit ist insofern verblüffend, da aus der Herleitung (vgl. Abschnitt 2.4.4) der Signalgleichung für die TQTPPI-Sequenz der Beitrag der Spektraldichte J_{20} folgt. Bei der gewöhnlichen TQF-Sequenz spielen dagegen nur die Spektraldichten der Einquantenrelaxationsprozesse eine Rolle (vgl. Abschnitt 2.4.3). Die große Übereinstimmung dieser Werte rechtfertigt somit auch die Verwendung der mit der TQTPPI-Sequenz bestimmten Relaxationsparameter für die Abschätzung der Korrelationszeit und der Kopplungskonstanten.

Aufgrund der Tatsache, dass Chlor höhere TQ-Anteile ausbildet liefert die Fitroutine bei nied-

rigprozentigem Agarosegel verlässlichere Werte als bei ^{23}Na . Bei den Relaxationszeiten der Tripelquantenkohärenzen zeigen sich im Bereich bis 2 % Agarose aber dennoch etwas höhere Fehler. Bei Ionenkonzentrationen > 15 mM sind die Fehler der ermittelten Relaxationszeiten klein gegenüber den Werten und können somit als verlässlich angesehen werden. Probleme bei der ^{35}Cl -Messung geringer NaCl-Konzentrationen waren das Shimmen des Hauptmagnetfelds, die vergleichsweise geringe Signalintensität sowie der schnelle Signalzerfall. Dies schlägt sich direkt auf die Qualität der Messdaten nieder. Das Problem sollte sich aber mit einer doppelt-resonanten Spule, beispielsweise für ^{35}Cl und ^{23}Na beseitigen lassen. Darüber hinaus findet man solch niedrige Konzentrationen kaum in biologischem Gewebe.

Die hohe Feldstärke von 21,1 T ließ genauere Untersuchungen der Relaxationszeiten von ^{39}K zu. Wie in Abschnitt 4.3.1 zu sehen ist, bildet ^{39}K TQ-Anteile, die in etwa dieselbe Größenordnung von denen bei ^{23}Na aufweisen, aus. Aufgrund der niedrigeren NMR-Sensitivität liefert die Fitroutine hier erst ab 3 % Agarose verlässliche Werte. Bei abnehmender Ionenkonzentration ließen sich für ^{39}K selbst bei 15 mM noch solide Werte für die Relaxationszeiten abschätzen.

Eine Ursache für die etwas größeren Fitfehler der 21,1 T-Daten bei geringen Agaroseanteilen kann die relativ starke Erwärmung der Probe während der Messung sein. Da die Proben die Spule fast vollständig ausfüllten, konnte die durch die HF-Pulse deponierte Wärme nicht wie am 9,4 T-Gerät abgeleitet werden. Aufgrund dieser Erwärmung sank die Korrelationszeit während der Messung, was sich wiederum auf den gemessenen TQTPPI-FID auswirkte. Ab 4 % Agarose war dann der TQ-Anteil bei allen Proben groß genug und dieser Effekt hatte demnach einen geringeren Einfluss.

Das in dieser Arbeit verwendete Einkompartiment-Modell aus Abschnitt 2.3.5 ließ sich von der einfachen Annahme einer monoexponentiell Abfallenden Korrelationsfunktion ableiten [VdM03a]. In der Literatur wird ebenfalls häufig davon ausgegangen, dass die Relaxationszeiten der Ein- und Tripelquantenübergänge identisch sind (vgl. hierzu [VdM03a]). Einzig die TQTPPI-Sequenz sollte gemäß Abschnitt 2.4.4 unterschiedliche Relaxationszeiten aufweisen.

Mit Hilfe der TQTPPI-Sequenz (Abschnitt 4.3) konnte gezeigt werden, dass es einen deutlichen Unterschied zwischen den schnell und langsam relaxierenden Komponenten der Single- und Tripelquantenrelaxationszeiten gibt. Dieser Unterschied stellt sich für alle gemessenen Kerne, eine gute Fitqualität vorausgesetzt, so dar, dass die langsam relaxierende Komponente der Singlequantenrelaxation immer größer ist als die der Tripelquantenrelaxation: $T_{2l,sq} > T_{2l,tq}$.

Für die schnell relaxierenden Komponenten ist dieses Größenverhältnis genau umgekehrt:

$$T_{2s,tq} < T_{2s,sq}$$

Aus den einzelnen TQTPPI-Spektren konnte das Verhältnis von TQ/SQ gebildet werden. Bei beiden Messreihen weist ^{35}Cl die höchsten Werte für TQ/SQ auf. Die Agarosereihe zeigt, dass die Kurven für ^{23}Na bei 9,4 T, ^{23}Na bei 21,1 T und ^{39}K sehr nahe zusammenliegen und einen gleichen Verlauf entlang der Agarosereihe aufweisen. Bei der Ionenkonzentrationsreihe zeigt ^{35}Cl bis 55 mM wieder die größten Werte für TQ/SQ. Anschließend fallen die Werte für ^{35}Cl mit der

Ionenkonzentration, was natürlich auch einem schlechteren SNR angelastet werden kann. Der Verlauf von ^{23}Na bei 9,4 T ist mit dem von ^{39}K identisch, fällt aber, bei 5 mM wieder ab. Bei 21,1 T liegen die Werte von ^{23}Na unter denen von der 9,4 T-Messung. Dies kann an der schon erwähnten Erwärmung der Probe liegen die zu einer Abnahme der Korrelationszeit führt. Der hohe Wert von ^{39}K bei 5 mM konnte mit einer Festkörpermessung verifiziert werden. Diese ergibt einen maximalen Wert von TQ/SQ für ^{39}K von 1,23.

5.4 Berechnungen der Korrelationszeit und der Kopplungskonstanten

Die bereits Angesprochen sequenzabhängigen Unterschiede bei den Ermittlungen der Relaxationszeiten schlagen sich selbstverständlich in den Berechnungen der Korrelationszeit τ_c und der Kopplungskonstanten χ nieder. Es ist nicht überraschend, dass sich für denselben Kern sequenzabhängige Werte für τ_c und χ ergeben.

Im Falle von Natrium wurden aus den einzelnen Sequenzen vier unterschiedliche Korrelationszeiten ermittelt, wobei sich ein Größenverhältnis von $\tau_{c,se,sq} > \tau_{c,tqtppi,sq} > \tau_{c,tqtppi,tq} \approx \tau_{c,tqf,tq}$ feststellen lässt. Bei niedrigen Agaroseanteilen sowie geringen Ionenkonzentrationen sind die ermittelten Werte sehr fehlerbehaftet.

Die Werte für τ die aus den einzelnen ^{23}Na -Messungen folgen sind einerseits unterschiedlich groß, andererseits bleibt der Abstand zwischen den einzelnen Korrelationszeiten weitestgehend identisch (vgl. hierzu die Abbildungen 4.39 und 4.41). Insgesamt geben die Kurven den in Abschnitt 2.3.5 simulierten Verlauf, wenn auch mit unterschiedlicher Amplitude, wieder. Bei einer Feldstärke von 9,4 T wurde ein Wertebereich für τ_c von $(1,32 \pm 0,67)$ ns bis $(14,44 \pm 7,14)$ ns, bei 21,1 T ein Wertebereich für τ_c von $(1,27 \pm 6,42)$ ns bis $(18,33 \pm 2,32)$ ns ermittelt.

Die Korrelationszeit für ^{35}Cl konnte mittels Verwendung der Spin-Echo-Sequenz ebenfalls zuverlässig für beide Messreihen bestimmt werden. Die TQTPPI-Sequenz lieferte bei der ^{35}Cl -Messung der Agaroseproben ebenfalls zuverlässige Werte und auch hier fallen die parallelen Verläufe unterschiedlicher Korrelationszeiten der einzelnen Kerne auf. Das Größenverhältnis $\tau_{c,se,sq} > \tau_{c,tqtppi,sq} > \tau_{c,tqtppi,tq}$ konnte auch bei ^{35}Cl bestätigt werden. Ein Grund für die schlechten Ergebnisse der TQTPPI-Sequenz während der Konzentrationsreihe kann wieder die Erwärmung der Probe durch die vielen aufeinanderfolgenden HF-Pulse sein.

Für ^{35}Cl ergibt sich ein Wertebereich für τ_c von $(1,14 \pm 2,28)$ ns bis $(16,33 \pm 11,83)$ ns.

Die Spin-Echo-Sequenz liefert für ^{39}K ebenfalls sehr zuverlässige Werte für beide Messreihen. Im Gegensatz zu ^{35}Cl liefert die TQTPPI-Sequenz ab 3% Agarose und für den Bereich von 154 mM bis 55 mM KCl verlässliche Werte. Die Verläufe der aus den verschiedenen Sequenzen ermittelten Korrelationszeiten sind wieder parallel und das Größenverhältnis $\tau_{c,se,sq} > \tau_{c,tqtppi,sq} > \tau_{c,tqtppi,tq}$ stellt sich auch bei ^{39}K ein.

τ_c von ^{39}K liegt im Bereich von $(1,32 \pm 2,00)$ ns bis $(15,58 \pm 7,35)$ ns.

Für viskose Flüssigkeiten gibt Levitt [Lev08] bei einer Feldstärke von 11,74 T eine Korrelationszeit für Protonen von 1,0 ns an. Die mit den verschiedenen Sequenzen ermittelten Korrelationszeiten für die einzelnen Kerne weisen eine gute Übereinstimmung mit diesem Wert auf.

Für ^{23}Na konnte der Verlauf der Kopplungskonstanten χ in Abhängigkeit der vorhandenen Agarose und der Ionenkonzentration für die beiden Feldstärken von 9,4 T und 21,1 T relativ exakt bestimmt werden (vgl. Abbildungen 4.40 und 4.42). Auch hier lässt sich der in Abschnitt 2.3.5 beschriebene Verlauf für jede Kopplungskonstante verifizieren. Da die unterschiedlichen Sequenzen unterschiedliche Werte für τ_c liefern sind auch die Kopplungskonstanten unterschiedlich. Die Kopplungskonstanten $\chi_{tqtppi,tq}$ und $\chi_{tqf,tq}$ liegen sehr exakt übereinander und, im Fall von ^{23}Na , gilt $\chi_{tqtppi,sq} > \chi_{tqtppi,tq} \approx \chi_{tqf,tq} > \chi_{se,sq}$. Die Überprüfung der Übereinstimmung mit der Literatur gestaltet sich etwas schwierig, da bei der Herleitung der Spektraldichte teils unterschiedliche Vorfaktoren verwendet werden, was sich dann wiederum auf den Wert von χ auswirkt. Die Werte liegen aber in dem in der Literatur angegebenen Größenordnungsbereich [Mat10].

Bei 9,4 T erstreckt sich der Wertebereich von χ bei ^{23}Na von $(1,98 \pm 0,12)$ kHz bis $(5,98 \pm 3,43)$ kHz und bei 21,1 T von $(1,86 \pm 0,06)$ kHz bis $(11,91 \pm 5,25)$ kHz.

Im Rahmen der Messgenauigkeit konnten auch sequenzabhängige Werte von χ für ^{35}Cl ermittelt werden. Die Spin-Echo-Sequenz lieferte die zuverlässigsten Ergebnisse und das vorher gefundene Verhältnis $\chi_{tqtppi,sq} > \chi_{tqtppi,tq} > \chi_{se,sq}$ kann auch für ^{35}Cl verifiziert werden.

Der Wertebereich für χ von ^{35}Cl wurde zwischen $(3,26 \pm 0,22)$ kHz und $(8,05 \pm 7,11)$ kHz bestimmt.

Wird χ aus den ^{39}K -Daten ermittelt, so liefert die Spin-Echo-Sequenz erneut die Werte mit den geringsten Abweichungen. Nichtsdestotrotz kann im Rahmen der Messgenauigkeit das Größenverhältnis $\chi_{tqtppi,sq} > \chi_{tqtppi,tq} > \chi_{se,sq}$ auch für ^{39}K bestätigt werden.

Für ^{39}K liegt χ im Bereich von $(1,27 \pm 2,33)$ kHz und $(8,13 \pm 8,75)$ kHz.

Der Vergleich der Ergebnisse für ^{35}Cl und ^{39}K mit den Literaturwerten [Mat10] liefert ebenfalls eine gute Übereinstimmung.

5.5 Messung von dreidimensionalen Zellkulturen

Mit dem vom KIT entwickelten Aufbau war es sehr gut möglich, stabile Versuchsbedingungen über einen längeren Zeitraum aufrechtzuerhalten. Bei Übernachtmessungen konnte der Zellzuwachs am nächsten Tag mit bloßem Auge erkannt werden.

Die angefertigte ^{23}Na -Oberflächenspule lieferte ein ausreichend großes Signal, um die TQTPPI-Sequenz auf die im Bioreaktor enthaltene Zellkultur anzuwenden. Die Messungen mit leerem Chip zeigten weder bei Perfusion mit normalem Medium noch mit Ouabain eine Tripelquantenresonanz.

Bei der Anwendung von Ouabain auf eine lebende Zellkultur war mit dem Erreichen des Bolus eine Tripelquantenresonanz klar erkennbar (vgl. Abbildung 4.49), welche beim Ausspülen des Bolus wie erwartet verschwand (vgl. hierzu Abbildung 4.49). Die zu sehende Resonanz mag gering erscheinen, verdeutlicht man sich aber die Größenverhältnisse, dass ein voll mit Zellen bewachsener Chip gerade einmal 1,2% des Reaktorinneren einnimmt, so ist dieser Anstieg doch als signifikant zu werten.

Die Kontrollmessung mit einem mit Zellen bewachsenen Chip lieferte den Beweis, dass das Auftauchen einer Tripelquantenresonanz direkt mit der Reaktion der Zellen auf das Ouabain verbunden ist. Hier wurde lediglich ein Bolus mit Medium gegeben. Wäre die TQ-Resonanz mit dem Abschalten der Perfusion verbunden, so müsste sich hier auch eine TQ-Resonanz während der Perfusionspause zeigen. Da dies ausblieb, kann der Effekt der teilweisen Blockade der Na-/K-ATPase zugeordnet werden. Schepkin et al. [SCB⁺98] wiesen denselben Effekt mittels einer konventionellen TQF-Sequenz im perfundierten Rattenherz nach. Ein wesentlicher Kritikpunkt an Messungen mittels konventioneller TQF-Sequenzen ist die Möglichkeit eines Restanteils von Ein- und Doppelquantenresonanzen. Diese treten auf, wenn im Grundmagnetfeld Inhomogenitäten vorliegen oder das Anregungsprofil der Spule nicht homogen genug ist.

Dieser Nachteil wird mit der TQTPPI-Sequenz sehr elegant umgangen, da eine spektroskopische Separation der einzelnen Resonanzen vorgenommen wird.

Ein Nachteil der Oberflächenspule ist das sehr inhomogene Anregungsprofil. Aufgrund dessen es nicht möglich war eine hinreichende DQ-Unterdrückung zu gewährleisten. Der Einsatz von kombinierten transmit-receive-Konfigurationen verspricht hier Besserung. So kann zur Anregung das homogene Feld einer Volumenspule und zur Signalaufzeichnung eine sehr sensitive Oberflächenspule verwendet werden. Somit sollte einerseits eine hinreichende DQ-Unterdrückung und andererseits eine Steigerung des TQ-Anteils erreicht werden.

Eine weitere Möglichkeit die Messungen noch weiter zu verbessern ist die Wahl eines idealen Wertes für die Inkrementierung der Evolutionszeit $\Delta\tau_{Evo}$. Laut Gleichung 2.258 ist die Spektraldichte J_{20} abhängig von $\Delta\tau_{Evo}$. Eine weitere theoretische Betrachtung des Einflusses von $\Delta\tau_{Evo}$ sowie eine Versuchsreihe kann hier Klarheit schaffen und den TQ-Anteil eventuell noch weiter steigern.

5.6 Anwendbarkeit der TQTPPI-Sequenz in der Bildgebung

Durch Inhomogenitäten im Hauptmagnetfeld sowie im Sendeprofil der Spule kann es bei der konventionellen TQF-Bildgebung, wie sie beispielsweise bei [TSB12] und [FOB⁺13] Anwendung findet, zu ungewollten SQ- und DQ-Anteilen kommen. In der Bildgebung ist man aber an einer möglichst guten Trennung der verschiedenen Kohärenzordnungen interessiert. Wie in den spektroskopischen Messungen zu sehen ist, lassen sich die unterschiedlichen Resonanzen mittels der TQTPPI-Sequenz sehr gut voneinander trennen. Aus diesem Grund wurde, unter Inkaufnahme einer längeren Messzeit aufgrund des acht- bzw. 16-teiligen Phasenzyklusses, die Anwendbarkeit der TQTPPI-Sequenz in der Bildgebung getestet.

Um eine möglichst kurze Messzeit zu gewährleisten wurde das TQTPPI-Pulsschema in eine radiale 2D-Sequenz der Firma Bruker implementiert. Die Messungen mit der Schichtsektion während des ersten Pulses zeigen einen deutlich erkennbaren TQ-Anteil im Spektrum (vgl. Abbildung 4.50). Eine Vergleichsmessung mit dem schichtselektiven Puls an dritter Stelle in der Sequenz lieferte bei gleichen Sequenzparametern keinen erkennbaren TQ-Anteil. Somit wurde gezeigt, dass sich der erste Puls besser zur Schichtsektion eignet, da die Tripelquantenkohärenzen hier erhalten bleiben. Die Variation der Gradientenverzögerung bestätigte überdies den schon aus der Spektroskopie bekannten Signalverlauf, was ebenfalls ein Indiz für den vergleichsweise geringen Einfluss des, mit dem ersten Puls kombinierten, Schichtsektionsgradienten ist.

Die Rekonstruierten Bilder weisen ein TQ/SQ-Verhältnis von 37% auf, was deutlich über dem Wert bei der konventionellen TQF-Sequenz liegt. Betrachtet man die SNR Werte der einzelnen Bilder so stellt man fest, dass diese im Vergleich zu Benkhedah et al. [BBN14] deutlich geringer sind. Ein wesentliches Problem bei der zweidimensionalen Bildgebung mit der TQTPPI-Sequenz stellen die Inhomogenitäten dar. Der Vergleich mit einer radialen zweidimensionalen Standardsequenz zeigt bei den rekonstruierten SQ- sowie den TQ-Bildern deutliche Abweichungen von der Intensitätsverteilung (vgl. Abbildung 4.52). Ein Grund für diese Inhomogenitäten ist die Rekonstruktion der Bilder aus dem TQTPPI-Spektrum. Die Resonanzen sind bei der Bildgebung sehr stark verbreitert und spalten auf. Eine Korrektur der Spektren vor der Bildrekonstruktion kann hier Abhilfe schaffen und die Bildqualität erheblich verbessern.

Um die Bildqualität noch weiter zu steigern können auch bessere Griddingalgorithmen und Dichtekompensationen wie sie in Konstandin [Kon12] und Pipe et al. [PM99] Anwendung finden verwendet werden.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die X-Kern-MRT ist ein hervorragendes Werkzeug um nichtinvasiv die physiologisch enorm wichtigen Ionen ^{23}Na , ^{35}Cl sowie ^{39}K in biologischem Gewebe zu untersuchen. Das Vorhandensein eines elektrischen Quadrupolmoments bei ^{23}Na , ^{35}Cl und ^{39}K ermöglicht Multiquantenkohärenzen welche sensitiv gegenüber Wechselwirkungen der Ionen mit ihrer Umgebung sind. Diese Sensitivität erlaubt Rückschlüsse über die Beschaffenheit der Umgebung der untersuchten Ionen aus dem gemessenen Signal und liefert somit eine zusätzliche Information, welche mit der ^1H -MRT nur sehr schwer gewonnen werden kann.

Im Folgenden werden alle wesentlichen Erkenntnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

Für ^{23}Na , ^{35}Cl und ^{39}K ist es gelungen die Relaxationsparameter der Null-, Single- und Tripletquantenkohärenzen bis zu einer Konzentration von lediglich 5 mM zu bestimmen. Mit der TQTPPI-Sequenz war es möglich, simultan die Relaxation von Single- (SQ) und Tripletquantenübergängen (TQ) zu erfassen und die Relaxationsparameter zu vergleichen. Bei den langsam und schnell relaxierenden Komponenten der SQ-, und TQ-Relaxation konnten so die Größenverhältnisse $T_{2l,sq} > T_{2l,tq}$ und $T_{2s,sq} < T_{2s,tq}$ gefunden werden.

Es konnte eine verlässliche Abschätzung des Verhältnisses TQ/SQ für jeden Kern vorgenommen werden und es wurde nachgewiesen, dass ^{35}Cl bei hohen Ionenkonzentrationen und niedrigem Agarosegehalt die höchsten Werte für TQ/SQ annimmt. Für ^{23}Na konnte nachgewiesen werden, dass das Verhältnis TQ/SQ bei den Feldstärken 9,4 T und 21,1 T in etwa gleich groß ist. Bei ^{39}K wurden mit ^{23}Na vergleichbare Werte für TQ/SQ ermittelt. Anhand der Festkörpermessungen konnte für ^{39}K eine Obergrenze für TQ/SQ von 1,23 ermittelt werden, was den bei 5 mM gemessenen Wert von 1,19 für plausibel erscheinen lässt.

Aus dem Vergleich der TQF- mit der TQTPPI-Sequenz anhand von ^{23}Na -Messungen ließ sich bei einer Feldstärke von 9,4 T ein ähnlicher und bei 21,1 T ein fast identischer Verlauf der Relaxationszeiten beider Datensätze nachweisen. Dies ist insofern interessant, da beim Signal der TQTPPI-Sequenz noch eine zusätzliche Spektraldichte, die jedoch von der Pulsdauer und der Inkrementierung der Evolutionszeit abhängig ist, eine Rolle spielt.

Die Korrelationszeiten und die Kopplungskonstanten für jede verwendete Sequenz und Probe konnten aus den Daten der Single- und Tripelquantenkohärenzen bestimmt werden. Es konnten sequenzabhängige, reproduzierbare, Werte ermittelt werden. Folgende Größenverhältnisse konnten für die Korrelationszeiten festgestellt werden: $\tau_{c,se,sq} > \tau_{c,tqtppi,sq} > \tau_{c,tqtppi,tq}$. Im Fall von ^{23}Na und unter Verwendung der TQF-Sequenz konnte folgendes Größenverhältnis ermittelt werden: $\tau_{c,se,sq} > \tau_{c,tqtppi,sq} > \tau_{c,tqtppi,tq} \approx \tau_{c,tqf,tq}$. Darüber hinaus sind die ermittelten Werte der Korrelationszeiten mit den Literaturwerten vergleichbar. Aus den Größenverhältnissen der Korrelationszeiten resultierten folgende Größenverhältnisse für die Kopplungskonstanten: $\chi_{tqtppi,sq} > \chi_{tqtppi,tq} > \chi_{se,sq}$. Im Fall der Anwendung der TQF-Sequenz wurde $\chi_{tqtppi,tq} \approx \chi_{tqf,tq}$ nachgewiesen.

Die TQTPPI-Sequenz kann in Kombination mit dem Bioreaktorsystem dazu verwendet werden, Reaktionen einer Zellkultur auf äußere Einflüsse zu untersuchen. Dies wurde Anhand der 50 %-igen Blockade der Na-/K-ATPase mittels Ouabain demonstriert. Hier konnte ein mit dem Ouabainbolus korrelierter Anstieg der TQ-Resonanz nachgewiesen werden, welcher sich nach dem Auswaschen des Ouabains wieder zurückbildete.

Die Anwendbarkeit der TQTPPI-Sequenz in der Bildgebung konnte verifiziert werden. Hier war es möglich das gewonnene Spektrum zu verwenden, um die SQ- und TQ-Anteile voneinander zu trennen und einen Bilddatensatz zu rekonstruieren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die X-Kern-MRT als ein sehr vielversprechendes Werkzeug für das Studium zellulärer Regulationsmechanismen verifiziert werden konnte.

In Kombination mit dem Bioreaktorsetup und der TQTPPI-Sequenz können spezifische Reaktionen einer Zellkultur aufgezeichnet werden. Das hohe Maß an Kontrolle, das die Verwendung des Bioreaktors bietet, ermöglicht es die Physiologie der Zellkultur exakt zu steuern.

Bei einer in-vivo-Anwendung der TQTPPI-Sequenz bietet der Vergleich von TQ/SQ das Potential ein Biomarker für pathologische Prozesse zu sein.

Eine mögliche Anwendung ist die Bestückung des Bioreaktors mit Leberzellen, um anschließend die Lebertoxizität eines Stoffes zu untersuchen. Auf Kosten der Messzeit und unter Voraussetzung, dass die Inhomogenitäten in der Signalverteilung korrigiert werden können, kann auch mit Hilfe der hier vorgestellten bildgebenden TQTPPI-Sequenz eine orts aufgelöste Untersuchung der Zellkultur stattfinden. Dies würde die simultane Untersuchen zweier verschiedener Zellkulturen ermöglichen. So könnte der Reaktor beispielsweise mit Krebszellen bestückt und nur eine Hälfte der Kultur mit einem neuen Medikament behandelt werden. Aus den Reaktionen der Zellkultur kann dann auf eine etwaige Wirksamkeit des Medikaments rückgeschlossen werden.

Das Studium des Verhältnisses TQ/SQ erscheint enorm vielversprechend und in Zukunft können so vielleicht neue Anwendungen in der Grundlagenforschung entstehen oder Pathologien wie Krebs und Schlaganfall sehr früh erkannt werden.

Anhang A

Irreduzible Tensoroperatoren

Tensoroperatoren zur Beschreibung von Spin- $\frac{3}{2}$ -Systemen

$$L = 0$$

$$T_{00} = 1$$

$$L = 1$$

$$T_{10} = I_z$$

$$T_{1\pm 1} = \mp\sqrt{2}I_{\pm}$$

$$L = 2$$

$$T_{20} = \frac{1}{\sqrt{6}}(3I_z^2 - I(I+1))$$

$$T_{2\pm 1} = \mp\frac{1}{2}[I_z, I_{\pm}]_+$$

$$T_{2\pm 2} = \frac{1}{2}I_{\pm}^2$$

$$L = 3$$

$$T_{30} = \frac{1}{\sqrt{10}}(5I_z^3 - (3I(I+1) - 1)I_z)$$

$$T_{3\pm 1} = \mp\frac{1}{4}\sqrt{\frac{3}{10}}[5I_z^3 - I(I+1) - \frac{1}{2}, I_{\pm}, I_+]_+$$

$$T_{3\pm 2} = \frac{1}{1}\sqrt{\frac{3}{4}}[I_z, I_{\pm}^2]_+$$

$$T_{3\pm 3} = \mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2}}I_{\pm}^3$$

Tabelle A.1: Irreduzible Tensoroperatoren für Spin $I = \frac{3}{2}$ [VdM03a]

Orthonormale Einheitstensoroperatoren

$$L = 0$$

$$\hat{T}_{00} = \frac{1}{2}T_{00}$$

$$L = 1$$

$$\hat{T}_{1m} = \frac{1}{\sqrt{5}}T_{1m}$$

$$L = 2$$

$$\hat{T}_{2m} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}T_{2m}$$

$$L = 3$$

$$\hat{T}_{3m} = \frac{1}{3}\sqrt{2}T_{3m}$$

Tabelle A.2: Orthonormale Einheitstensoroperatoren für Spin $I = \frac{3}{2}$ [VdM03a]

L	M
0	$\hat{T}_{00} = 1$
1	$\hat{T}_{10} = \frac{1}{\sqrt{5}}I_z$ $\hat{T}_{11}(a) = \frac{1}{\sqrt{5}}I_x$, $\hat{T}_{11}(s) = \frac{-i}{\sqrt{5}}I_y$
2	\hat{T}_{20} $\hat{T}_{21}(s)$, $\hat{T}_{21}(a)$ $\hat{T}_{22}(s)$, $\hat{T}_{22}(a)$
3	\hat{T}_{30} $\hat{T}_{31}(s)$, $\hat{T}_{31}(a)$ $\hat{T}_{32}(s)$, $\hat{T}_{32}(a)$ $\hat{T}_{33}(s)$, $\hat{T}_{33}(a)$

Tabelle A.3: Basisoperatoren zur Beschreibung des Dichteoperators σ

Lösungen der Liouville-Gleichung für den Dichteoperator unter einem harten HF-Puls im rotierenden Koordinatensystem

\hat{T}_{LM}	$\exp(-i\alpha I_x)\hat{T}_{LM}\exp(-i\alpha I_x)$
\hat{T}_{10}	$\hat{T}_{10} \cos(\alpha) - i\hat{T}_{11}(s) \sin(\alpha)$
$\hat{T}_{11}(a)$	$\hat{T}_{11}(a)$
$\hat{T}_{11}(s)$	$-i\hat{T}_{10} \sin(\alpha) + i\hat{T}_{11}(s) \cos(\alpha)$
\hat{T}_{20}	$\hat{T}_{20} \frac{1}{4}(3 \cos(2\alpha) + 1) - i\hat{T}_{21}(s) \frac{1}{2} \sqrt{3} \sin(2\alpha) - \hat{T}_{22}(s) \frac{1}{2} \sqrt{3} \sin^2(\alpha)$
$\hat{T}_{21}(a)$	$\hat{T}_{21}(a) \cos(\alpha) - i\hat{T}_{22}(a) \sin(\alpha)$
$\hat{T}_{21}(s)$	$-i\hat{T}_{20} \frac{1}{2} \sqrt{3} \sin(2\alpha) + \hat{T}_{21}(s) \cos(2\alpha) - i\hat{T}_{22}(s) \frac{1}{2} \sin(2\alpha)$
$\hat{T}_{22}(a)$	$-i\hat{T}_{21}(a) \sin(\alpha) + \hat{T}_{22}(a) \cos(\alpha)$
$\hat{T}_{22}(s)$	$-i\hat{T}_{20} \frac{1}{2} \sqrt{3} \sin^2(\alpha) - i\hat{T}_{21}(s) \frac{1}{2} \sin(2\alpha) + i\hat{T}_{22}(s) \frac{1}{4} (\cos(2\alpha) + 3)$
\hat{T}_{30}	$\hat{T}_{30} \frac{1}{8}(3 \cos(\alpha) + 5 \cos(3\alpha)) - i\hat{T}_{31}(s) \frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{2}} (\sin(\alpha) + 5 \sin(3\alpha)) - \hat{T}_{32}(s) \frac{1}{2} \sqrt{15} \cos(\alpha) \sin^2(\alpha) + i\hat{T}_{33}(s) \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{2}} \sin^3(\alpha)$
$\hat{T}_{31}(a)$	$\hat{T}_{31}(a) \frac{1}{8}(5 \cos(2\alpha) + 3) - i\hat{T}_{32}(a) \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{2}} \sin(2\alpha) - \hat{T}_{33}(a) \frac{1}{4} \sqrt{15} \sin^2(\alpha)$
$\hat{T}_{31}(s)$	$-i\hat{T}_{30} \frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{2}} (\sin(\alpha) + 5 \sin(3\alpha)) + \hat{T}_{31}(s) \frac{1}{16} (\cos(\alpha) + 15 \cos(3\alpha)) + i\hat{T}_{32}(s) \frac{1}{8} \sqrt{\frac{5}{2}} (\sin(\alpha) - 3 \sin(3\alpha)) - \hat{T}_{33}(s) \frac{1}{4} \sqrt{15} \cos(\alpha) \sin^2(\alpha)$
$\hat{T}_{32}(a)$	$-i\hat{T}_{31}(a) \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{2}} (\sin(2\alpha)) + \hat{T}_{32}(a) \cos(2\alpha) - i\hat{T}_{33}(a) \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \sin(2\alpha)$
$\hat{T}_{32}(s)$	$-i\hat{T}_{30} \frac{1}{2} \sqrt{15} \cos(\alpha) \sin^2(\alpha) + i\hat{T}_{31}(s) \frac{1}{8} \sqrt{\frac{5}{2}} (\sin(\alpha) - 3 \sin(3\alpha)) + \hat{T}_{32}(s) \frac{1}{8} (5 \cos(\alpha) + 3 \cos(3\alpha)) - i\hat{T}_{33}(s) \frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{2}} (5 \sin(\alpha) + 3 \sin(3\alpha))$
$\hat{T}_{33}(a)$	$-\hat{T}_{31}(a) \frac{1}{4} \sqrt{15} \sin^2(\alpha) - i\hat{T}_{32}(a) \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \sin(2\alpha) + \hat{T}_{33}(a) \frac{1}{8} (3 \cos(2\alpha) + 5)$
$\hat{T}_{33}(s)$	$i\hat{T}_{30} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{2}} \sin^3(\alpha) - \hat{T}_{31}(s) \frac{1}{4} \sqrt{15} \cos(\alpha) \sin^2(\alpha) - i\hat{T}_{32}(s) \frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{2}} (5 \sin(\alpha) + \sin(3\alpha)) + \hat{T}_{33}(s) \frac{1}{8} \cos(\alpha) (\cos(2\alpha) + 7)$

Tabelle A.4: Lösungen des Gleichungssystems 2.125 - 2.129 nach [VdM03a]

\hat{T}_{LM}	$\exp(-i\frac{\pi}{2}I_x)\hat{T}_{LM}\exp(i\frac{\pi}{2}I_x)$	$\exp(-i\frac{\pi}{2}I_y)\hat{T}_{LM}\exp(i\frac{\pi}{2}I_y)$
\hat{T}_{10}	$-i\hat{T}_{11}(s)$	$-\hat{T}_{11}(a)$
$\hat{T}_{11}(a)$	$\hat{T}_{11}(a)$	\hat{T}_{10}
$\hat{T}_{11}(s)$	$-i\hat{T}_{10}$	$T_{11}(s)$
\hat{T}_{20}	$-\frac{1}{2}\hat{T}_{20} - \frac{1}{2}\sqrt{3}\hat{T}_{22}(s)$	$-\frac{1}{2}\hat{T}_{20} - \frac{1}{2}\sqrt{3}\hat{T}_{22}(s)$
$\hat{T}_{21}(a)$	$-i\hat{T}_{22}(a)$	$-i\hat{T}_{21}(a)$
$\hat{T}_{21}(s)$	$-\hat{T}_{21}(s)$	$-\hat{T}_{22}(a)$
$\hat{T}_{22}(a)$	$-i\hat{T}_{21}(a)$	$\hat{T}_{21}(s)$
$\hat{T}_{22}(s)$	$-\frac{1}{2}\sqrt{3}\hat{T}_{20} + \frac{1}{2}\hat{T}_{22}(s)$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}\hat{T}_{20} + \frac{1}{2}\hat{T}_{22}(s)$
\hat{T}_{30}	$\frac{i}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{T}_{31}(s) + \frac{i}{2}\sqrt{\frac{5}{2}}\hat{T}_{33}(s)$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{T}_{31}(a) - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{2}}\hat{T}_{33}(a)$
$\hat{T}_{31}(a)$	$-\frac{1}{4}\hat{T}_{31}(a) - \frac{1}{4}\sqrt{15}\hat{T}_{33}(a)$	$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{T}_{30} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{2}}\hat{T}_{32}(s)$
$\hat{T}_{31}(s)$	$\frac{i}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{T}_{30} + \frac{i}{2}\sqrt{\frac{5}{2}}\hat{T}_{32}(s)$	$-\frac{1}{4}\hat{T}_{31}(s) + \frac{1}{4}\sqrt{15}\hat{T}_{33}(s)$
$\hat{T}_{32}(a)$	$-\hat{T}_{32}(a)$	$-\hat{T}_{32}(a)$
$\hat{T}_{32}(s)$	$\frac{i}{2}\sqrt{\frac{5}{2}}\hat{T}_{31}(s) - \frac{i}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{T}_{33}(s)$	$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{2}}\hat{T}_{31}(a) - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{T}_{33}(a)$
$\hat{T}_{33}(a)$	$-\frac{1}{4}\sqrt{15}\hat{T}_{31}(a) + \frac{1}{4}\hat{T}_{33}(a)$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{2}}\hat{T}_{30} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{T}_{32}(s)$
$\hat{T}_{33}(s)$	$\frac{i}{2}\sqrt{\frac{5}{2}}\hat{T}_{30} - \frac{i}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{T}_{32}(s)$	$\frac{1}{4}\sqrt{15}\hat{T}_{31}(s) + \frac{1}{4}\hat{T}_{33}(s)$

Tabelle A.5: Transformation der irreduziblen Tensoroperatoren unter einem 90° HF-Puls nach [VdM03a]

Anhang B

Wertetabellen

B.1 Natrium

Nullquantenrelaxationsprozesse

^{23}Na 9,4 T				
Agaroseanteil [%]	S_0 [a. u.]	a [a. u.]	T_1 [ms]	adj. R^2
0,00	$0,97 \pm < 10^{-2}$	$2,00 \pm < 10^{-2}$	$52,05 \pm 0,11$	1,00
1,00	$1,03 \pm < 10^{-2}$	$1,98 \pm < 10^{-2}$	$47,34 \pm 0,09$	1,00
2,00	$1,02 \pm < 10^{-2}$	$1,99 \pm < 10^{-2}$	$43,17 \pm 0,08$	1,00
3,00	$1,01 \pm < 10^{-2}$	$2,00 \pm < 10^{-2}$	$40,57 \pm 0,03$	1,00
4,00	$1,00 \pm < 10^{-2}$	$2,00 \pm < 10^{-2}$	$48,49 \pm 0,09$	1,00
5,00	$1,01 \pm < 10^{-2}$	$1,99 \pm < 10^{-2}$	$37,13 \pm 0,05$	1,00
7,50	$1,01 \pm < 10^{-2}$	$2,00 \pm < 10^{-2}$	$33,80 \pm 0,06$	1,00

Tabelle B.1: Ergebnisse der T_1 -Messungen von ^{23}Na bei 9,4 T mit verschiedenen Agaroseanteilen

^{23}Na 9,4 T				
NaCl [mM]	S_0 [a. u.]	a [a. u.]	T_1 [ms]	adj. R^2
5,00	$0,96 \pm < 10^{-2}$	$2,00 \pm < 10^{-2}$	$21,47 \pm 0,20$	1,00
15,00	$0,98 \pm < 10^{-2}$	$2,00 \pm < 10^{-2}$	$24,62 \pm 0,15$	1,00
35,00	$1,00 \pm < 10^{-2}$	$2,00 \pm < 10^{-2}$	$28,10 \pm 0,09$	1,00
55,00	$0,99 \pm < 10^{-2}$	$1,97 \pm < 10^{-2}$	$30,58 \pm 0,08$	1,00
55,00	$0,99 \pm < 10^{-2}$	$1,97 \pm < 10^{-2}$	$30,58 \pm 0,08$	1,00
75,00	$1,00 \pm < 10^{-2}$	$1,97 \pm < 10^{-2}$	$30,89 \pm 0,06$	1,00
95,00	$1,00 \pm < 10^{-2}$	$2,00 \pm < 10^{-2}$	$31,10 \pm 0,07$	1,00
125,00	$1,01 \pm < 10^{-2}$	$2,00 \pm < 10^{-2}$	$32,86 \pm 0,06$	1,00
154,00	$1,01 \pm < 10^{-2}$	$2,00 \pm < 10^{-2}$	$33,80 \pm 0,06$	1,00

Tabelle B.2: Ergebnisse der T_1 -Messungen von ^{23}Na bei 9,4 T mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen

^{23}Na 21,1 T				
Agaroseanteil [%]	S_0 [a. u.]	a [a. u.]	T_1 [ms]	adj. R^2
0,00	$1,02 \pm < 10^{-2}$	$1,92 \pm < 10^{-2}$	$56,75 \pm 0,02$	1,00
1,00	$1,02 \pm < 10^{-2}$	$1,92 \pm < 10^{-2}$	$54,97 \pm 0,02$	1,00
2,00	$1,02 \pm < 10^{-2}$	$1,97 \pm < 10^{-2}$	$48,87 \pm 0,06$	1,00
3,00	$1,01 \pm < 10^{-2}$	$1,92 \pm < 10^{-2}$	$48,44 \pm 0,02$	1,00
4,00	$1,01 \pm < 10^{-2}$	$1,95 \pm < 10^{-2}$	$44,78 \pm 0,05$	1,00
5,00	$1,01 \pm < 10^{-2}$	$1,95 \pm 0,01$	$42,63 \pm 0,05$	1,00
7,50	$1,00 \pm < 10^{-2}$	$1,90 \pm < 10^{-2}$	$39,46 \pm 0,05$	1,00

Tabelle B.3: Ergebnisse der T_1 -Messungen von ^{23}Na bei 21,1 T mit verschiedenen Agaroseanteilen

^{23}Na 21,1 T				
NaCl [mM]	S_0 [a. u.]	a [a. u.]	T_1 [ms]	adj. R^2
5,00	$0,99 \pm < 10^{-2}$	$1,85 \pm < 10^{-2}$	$33,30 \pm 0,08$	1,00
15,00	$1,00 \pm < 10^{-2}$	$1,88 \pm < 10^{-2}$	$35,72 \pm 0,05$	1,00
35,00	$1,00 \pm < 10^{-2}$	$1,83 \pm < 10^{-2}$	$37,98 \pm 0,04$	1,00
55,00	$1,00 \pm < 10^{-2}$	$1,90 \pm < 10^{-2}$	$38,64 \pm 0,03$	1,00
75,00	$1,00 \pm < 10^{-2}$	$1,89 \pm < 10^{-2}$	$38,49 \pm 0,02$	1,00
95,00	$1,00 \pm < 10^{-2}$	$1,89 \pm < 10^{-2}$	$39,05 \pm 0,02$	1,00
125,00	$1,00 \pm < 10^{-2}$	$1,83 \pm < 10^{-2}$	$41,98 \pm 0,08$	1,00
154,00	$1,00 \pm < 10^{-2}$	$1,90 \pm < 10^{-2}$	$39,46 \pm 0,05$	1,00

Tabelle B.4: Ergebnisse der T_1 -Messungen von ^{23}Na bei 21,1 T mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen

Einquantenrelaxationsprozesse

^{23}Na 9,4 T						
Agaroseanteil [%]	S_0 [a. u.]	a [a. u.]	$T_{2l,sq}$ [ms]	$T_{2s,sq}$ [ms]	adj. R^2	
0,00	$1,02 \pm < 10^{-2}$	-	$55,58 \pm 0,03$	$55,58 \pm 0,03$	1,00	
1,00	$1,06 \pm < 10^{-2}$	$0,43 \pm 0,01$	$46,49 \pm 0,45$	$17,57 \pm 0,21$	1,00	
2,00	$1,09 \pm < 10^{-2}$	$0,47 \pm < 10^{-2}$	$41,70 \pm 0,23$	$10,27 \pm 0,11$	1,00	
3,00	$1,11 \pm < 10^{-2}$	$0,52 \pm < 10^{-2}$	$39,65 \pm 0,15$	$7,56 \pm 0,08$	1,00	
4,00	$1,13 \pm < 10^{-2}$	$0,52 \pm < 10^{-2}$	$37,72 \pm 0,15$	$6,27 \pm 0,08$	1,00	
5,00	$1,14 \pm < 10^{-2}$	$0,57 \pm < 10^{-2}$	$35,54 \pm 0,12$	$5,16 \pm 0,07$	1,00	
7,50	$1,15 \pm 0,01$	$0,60 \pm < 10^{-2}$	$32,75 \pm 0,11$	$4,41 \pm 0,08$	1,00	

Tabelle B.5: Ergebnisse der $T_{2,sq}$ -Messungen von ^{23}Na bei 9,4 T mit verschiedenen Agaroseanteilen

^{23}Na 9,4 T					
NaCl [mM]	S_0 [a. u.]	a [a. u.]	$T_{2l,sq}$ [ms]	$T_{2s,sq}$ [ms]	adj. R^2
5,00	$1,24 \pm 0,06$	$0,73 \pm 0,03$	$20,99 \pm 0,24$	$1,93 \pm 0,36$	1,00
15,00	$1,23 \pm 0,08$	$0,66 \pm 0,04$	$24,10 \pm 0,46$	$2,23 \pm 0,46$	0,99
35,00	$1,23 \pm 0,04$	$0,65 \pm 0,02$	$27,19 \pm 0,32$	$2,56 \pm 0,28$	1,00
55,00	$1,18 \pm 0,02$	$0,63 \pm 0,01$	$29,28 \pm 0,31$	$3,22 \pm 0,24$	1,00
75,00	$1,18 \pm 0,01$	$0,62 \pm 0,01$	$29,43 \pm 0,20$	$3,37 \pm 0,16$	1,00
95,00	$1,17 \pm 0,01$	$0,62 \pm 0,01$	$30,20 \pm 0,20$	$3,67 \pm 0,15$	1,00
125,00	$1,17 \pm 0,01$	$0,58 \pm < 10^{-2}$	$31,56 \pm 0,16$	$3,85 \pm 0,10$	1,00
154,00	$1,15 \pm 0,01$	$0,60 \pm < 10^{-2}$	$32,75 \pm 0,11$	$4,41 \pm 0,08$	1,00

Tabelle B.6: Ergebnisse der $T_{2,sq}$ -Messungen von ^{23}Na bei 9,4 T mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen

^{23}Na 21,1 T						
Agaroseanteil [%]	S_0 [a. u.]	a [a. u.]	$T_{2l,sq}$ [ms]	$T_{2s,sq}$ [ms]	adj. R^2	
0,00	$1,02 \pm < 10^{-2}$	-	$55,97 \pm 0,02$	$55,97 \pm 0,02$	1,00	
1,00	$1,02 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,01$	$52,40 \pm 0,29$	$20,02 \pm 0,13$	1,00	
2,00	$1,03 \pm 0,01$	$0,46 \pm < 10^{-2}$	$50,09 \pm 0,09$	$12,01 \pm 0,04$	1,00	
3,00	$1,03 \pm 0,01$	$0,47 \pm < 10^{-2}$	$46,16 \pm 0,08$	$8,81 \pm 0,03$	1,00	
4,00	$1,04 \pm < 10^{-2}$	$0,52 \pm < 10^{-2}$	$44,36 \pm 0,05$	$6,74 \pm 0,02$	1,00	
5,00	$1,04 \pm < 10^{-2}$	$0,53 \pm < 10^{-2}$	$42,36 \pm 0,04$	$5,57 \pm 0,02$	1,00	
7,50	$1,06 \pm < 10^{-2}$	$0,54 \pm < 10^{-2}$	$36,83 \pm 0,06$	$4,38 \pm 0,03$	1,00	

Tabelle B.7: Ergebnisse der $T_{2,sq}$ -Messungen von ^{23}Na bei 21,1 T mit verschiedenen Agaroseanteilen

^{23}Na 21,1 T					
NaCl [mM]	S_0 [a. u.]	a [a. u.]	$T_{2l,sq}$ [ms]	$T_{2s,sq}$ [ms]	adj. R^2
5,00	$1,07 \pm 0,01$	$0,58 \pm 0,01$	$30,70 \pm 0,24$	$1,84 \pm 0,08$	1,00
15,00	$1,07 \pm 0,01$	$0,57 \pm < 10^{-2}$	$32,85 \pm 0,16$	$2,05 \pm 0,05$	1,00
35,00	$1,06 \pm < 10^{-2}$	$0,48 \pm < 10^{-2}$	$35,54 \pm 0,12$	$3,15 \pm 0,03$	1,00
55,00	$1,05 \pm < 10^{-2}$	$0,53 \pm < 10^{-2}$	$36,59 \pm 0,09$	$3,39 \pm 0,03$	1,00
75,00	$1,05 \pm < 10^{-2}$	$0,53 \pm < 10^{-2}$	$37,17 \pm 0,07$	$3,60 \pm 0,03$	1,00
95,00	$1,06 \pm < 10^{-2}$	$0,51 \pm < 10^{-2}$	$36,68 \pm 0,06$	$3,73 \pm 0,02$	1,00
125,00	$1,03 \pm < 10^{-2}$	$0,48 \pm < 10^{-2}$	$37,41 \pm 0,21$	$4,47 \pm 0,07$	1,00
154,00	$1,06 \pm < 10^{-2}$	$0,54 \pm < 10^{-2}$	$36,83 \pm 0,06$	$4,38 \pm 0,03$	1,00

Tabelle B.8: Ergebnisse der $T_{2,sq}$ -Messungen von ^{23}Na bei 21,1 T mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen

Ergebnisse der konventionellen TQF-Sequenz

$$^{23}\text{Na } 9,4 \text{ T}$$

Agaroseanteil [%]	S_0 [a. u.]	$T_{2l,tq}$ [ms]	$T_{2s,tq}$ [ms]	adj. R^2
2,00	$5,24 \pm 0,39$	$22,77 \pm 0,41$	$13,68 \pm 0,28$	1,00
3,00	$3,18 \pm 0,08$	$24,49 \pm 0,25$	$10,38 \pm 0,14$	1,00
4,00	$3,26 \pm 0,10$	$21,99 \pm 0,26$	$9,39 \pm 0,15$	1,00
5,00	$3,39 \pm 0,13$	$19,99 \pm 0,28$	$8,96 \pm 0,17$	1,00
7,50	$3,64 \pm 0,17$	$15,54 \pm 0,25$	$7,26 \pm 0,15$	1,00

Tabelle B.9: Ergebnisse der TQF-Messungen von ^{23}Na bei 9,4 T mit verschiedenen Agaroseanteilen

$$^{23}\text{Na } 9,4 \text{ T}$$

NaCl [mM]	S_0 [a. u.]	$T_{2l,tq}$ [ms]	$T_{2s,tq}$ [ms]	adj. R^2
5,00	$1,42 \pm 0,02$	$6,65 \pm 0,35$	$2,71 \pm 0,19$	0,97
15,00	$1,42 \pm 0,02$	$15,76 \pm 0,22$	$1,91 \pm 0,06$	0,99
35,00	$1,67 \pm 0,03$	$19,08 \pm 0,29$	$3,37 \pm 0,10$	0,99
55,00	$1,73 \pm 0,04$	$22,12 \pm 0,34$	$4,24 \pm 0,12$	0,99
75,00	$1,74 \pm 0,02$	$21,52 \pm 0,18$	$3,75 \pm 0,06$	1,00
95,00	$2,29 \pm 0,05$	$19,92 \pm 0,28$	$5,60 \pm 0,12$	0,99
125,00	$2,75 \pm 0,08$	$15,74 \pm 0,22$	$5,68 \pm 0,11$	1,00
154,00	$3,64 \pm 0,17$	$15,54 \pm 0,25$	$7,26 \pm 0,15$	1,00

Tabelle B.10: Ergebnisse der TQF-Messungen von ^{23}Na bei 9,4 T mit verschiedenen Ionenkonzentrationen

$$^{23}\text{Na } 21,1 \text{ T}$$

Agaroseanteil [%]	S_0 [a. u.]	$T_{2l,tq}$ [ms]	$T_{2s,tq}$ [ms]	adj. R^2
4,00	$6,19 \pm 0,35$	$17,63 \pm 0,21$	$11,37 \pm 0,15$	1,00
5,00	$3,21 \pm 0,06$	$19,18 \pm 0,14$	$8,03 \pm 0,08$	1,00
7,50	$7,23 \pm 1,43$	$14,70 \pm 0,51$	$10,12 \pm 0,40$	1,00

Tabelle B.11: Ergebnisse der TQF-Messungen von ^{23}Na bei 21,1 T mit verschiedenen Agaroseanteilen

^{23}Na 21, 1 T				
NaCl [mM]	S_0 [a. u.]	$T_{2l,tq}$ [ms]	$T_{2s,tq}$ [ms]	adj. R^2
5,00	$1.64 \pm 0,06$	$15,18 \pm 0,45$	$2,21 \pm 0,13$	0,99
15,00	$1.69 \pm 0,04$	$17,50 \pm 0,33$	$2,79 \pm 0,10$	1,00
35,00	$1.92 \pm 0,03$	$18,41 \pm 0,21$	$3,95 \pm 0,08$	1,00
55,00	$2.20 \pm 0,04$	$16,46 \pm 0,18$	$4,47 \pm 0,08$	1,00
75,00	$2.15 \pm 0,03$	$18,93 \pm 0,15$	$4,93 \pm 0,06$	1,00
95,00	$2.26 \pm 0,04$	$17,58 \pm 0,16$	$4,98 \pm 0,07$	1,00
125,00	$2,55 \pm 0,04$	$18,00 \pm 0,16$	$5,92 \pm 0,08$	1,00
154,00	$7,23 \pm 1,43$	$14,70 \pm 0,51$	$10,12 \pm 0,40$	1,00

Tabelle B.12: Ergebnisse der TQF-Messungen von ^{23}Na bei 21, 1 T mit verschiedenen Ionenkonzentrationen

B.2 Chlor

Nullquantenrelaxationsprozesse

^{35}Cl 21,1 T					
Agaroseanteil [%]	S_0 [a. u.]	a [a. u.]	T_1 [ms]	adj. R^2	
0,00	$1,00 \pm < 10^{-2}$	$1,87 \pm < 10^{-2}$	$34,32 \pm 0,05$	1,00	
1,00	$0,99 \pm < 10^{-2}$	$1,81 \pm < 10^{-2}$	$26,42 \pm 0,04$	1,00	
2,00	$0,99 \pm < 10^{-2}$	$1,80 \pm < 10^{-2}$	$21,56 \pm 0,04$	1,00	
3,00	$0,98 \pm < 10^{-2}$	$1,75 \pm < 10^{-2}$	$18,65 \pm 0,06$	1,00	
4,00	$0,97 \pm < 10^{-2}$	$1,68 \pm 0,01$	$17,27 \pm 0,13$	1,00	
5,00	$0,96 \pm < 10^{-2}$	$1,64 \pm 0,01$	$15,60 \pm 0,17$	0,99	
7,50	$0,96 \pm < 10^{-2}$	$1,59 \pm 0,02$	$14,70 \pm 0,11$	0,99	

Tabelle B.13: Ergebnisse der T_1 -Messungen von ^{35}Cl bei 21,1 T mit verschiedenen Agaroseanteilen

^{35}Cl 21,1 T				
NaCl [mM]	S_0 [a. u.]	a [a. u.]	T_1 [ms]	adj. R^2
5,00	$0,96 \pm < 10^{-2}$	$1,65 \pm 0,02$	$14,12 \pm 0,22$	0,99
15,00	$0,94 \pm < 10^{-2}$	$1,57 \pm 0,01$	$14,62 \pm 0,22$	0,99
35,00	$0,95 \pm < 10^{-2}$	$1,70 \pm 0,02$	$11,54 \pm 0,17$	0,99
55,00	$0,97 \pm < 10^{-2}$	$1,74 \pm 0,01$	$11,17 \pm 0,11$	1,00
75,00	$0,98 \pm < 10^{-2}$	$1,70 \pm 0,01$	$11,46 \pm 0,01$	1,00
95,00	$0,98 \pm < 10^{-2}$	$1,68 \pm 0,01$	$11,30 \pm 0,01$	1,00
125,00	$0,99 \pm < 10^{-2}$	$1,73 \pm 0,01$	$10,66 \pm 0,05$	1,00
154,00	$0,96 \pm < 10^{-2}$	$1,59 \pm 0,02$	$14,70 \pm 0,11$	0,99

Tabelle B.14: Ergebnisse der T_1 -Messungen von ^{35}Cl bei 21,1 T mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen

Einquantenrelaxationsprozesse

^{35}Cl 21, 1 T

Agaroseanteil [%]	S_0 [a. u.]	a [a. u.]	$T_{2l,sq}$ [ms]	$T_{2s,sq}$ [ms]	adj. R^2
0,00	$1,04 \pm < 10^{-2}$	-	$34,05 \pm 0,08$	$34,05 \pm 0,08$	1,00
1,00	$1,07 \pm 0,01$	$0,45 \pm < 10^{-2}$	$23,35 \pm 0,18$	$4,39 \pm 0,07$	1,00
2,00	$1,12 \pm 0,01$	$0,50 \pm < 10^{-2}$	$17,94 \pm 0,16$	$2,47 \pm 0,07$	1,00
3,00	$1,18 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,01$	$14,15 \pm 0,16$	$1,53 \pm 0,07$	1,00
4,00	$1,24 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,01$	$12,47 \pm 0,02$	$1,26 \pm 0,08$	1,00
5,00	$1,23 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,01$	$11,01 \pm 0,17$	$1,08 \pm 0,07$	1,00
7,50	$1,06 \pm < 10^{-2}$	$0,52 \pm 0,02$	$12,63 \pm 0,34$	$1,61 \pm 0,16$	1,00

Tabelle B.15: Ergebnisse der $T_{2,sq}$ -Messungen von ^{35}Cl mit verschiedenen Agaroseanteilen

^{35}Cl 21, 1 T

NaCl [mM]	S_0 [a. u.]	a [a. u.]	$T_{2l,sq}$ [ms]	$T_{2s,sq}$ [ms]	adj. R^2
5,00	$1,33 \pm 0,04$	$0,43 \pm 0,04$	$10,14 \pm 0,64$	$0,75 \pm 0,17$	0,98
15,00	$1,31 \pm 0,04$	$0,42 \pm 0,03$	$9,85 \pm 0,63$	$0,82 \pm 0,17$	0,98
35,00	$1,30 \pm 0,04$	$0,47 \pm 0,04$	$8,46 \pm 0,58$	$0,84 \pm 0,22$	0,98
55,00	$1,32 \pm 0,04$	$0,46 \pm 0,03$	$9,03 \pm 0,40$	$0,78 \pm 0,14$	0,99
75,00	$1,32 \pm 0,03$	$0,46 \pm 0,02$	$8,90 \pm 0,30$	$0,86 \pm 0,11$	0,99
95,00	$1,35 \pm 0,03$	$0,46 \pm 0,02$	$8,14 \pm 0,24$	$0,76 \pm 0,09$	0,99
125,00	$1,61 \pm 0,02$	$0,61 \pm 0,06$	$8,10 \pm 0,17$	$1,11 \pm 0,26$	1,00
154,00	$1,06 \pm < 10^{-2}$	$0,52 \pm 0,02$	$12,63 \pm 0,34$	$1,61 \pm 0,16$	1,00

Tabelle B.16: Ergebnisse der $T_{2,sq}$ -Messungen von ^{35}Cl mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen

B.3 Kalium

Nullquantenrelaxationsprozesse

^{39}K 21,1 T				
Agaroseanteil [%]	S_0 [a. u.]	a [a. u.]	T_1 [ms]	adj. R^2
0,00	$1,02 \pm < 10^{-2}$	$1,75 \pm < 10^{-2}$	$60,06 \pm 0,07$	1,00
1,00	$1,01 \pm < 10^{-2}$	$1,87 \pm < 10^{-2}$	$42,04 \pm 0,11$	1,00
2,00	$0,99 \pm < 10^{-2}$	$1,77 \pm < 10^{-2}$	$38,72 \pm 0,09$	1,00
3,00	$0,99 \pm < 10^{-2}$	$1,83 \pm < 10^{-2}$	$29,74 \pm 0,10$	1,00
4,00	$0,99 \pm < 10^{-2}$	$1,74 \pm < 10^{-2}$	$27,64 \pm 0,07$	1,00
5,00	$0,99 \pm < 10^{-2}$	$1,76 \pm < 10^{-2}$	$25,71 \pm 0,08$	1,00
7,50	$0,99 \pm 0,01$	$1,76 \pm < 10^{-2}$	$24,99 \pm 0,12$	1,00

Tabelle B.17: Ergebnisse der T_1 -Messungen von ^{39}K bei 21,1 T mit verschiedenen Agaroseanteilen

^{39}K 21,1 T				
KCl [mM]	S_0 [a. u.]	a [a. u.]	T_1 [ms]	adj. R^2
5,00	$0,92 \pm 0,01$	$1,69 \pm 0,05$	$13,04 \pm 0,60$	0,97
15,00	$0,95 \pm 0,01$	$1,97 \pm 0,03$	$11,33 \pm 0,28$	0,99
35,00	$0,95 \pm < 10^{-2}$	$1,78 \pm 0,02$	$16,69 \pm 0,27$	1,00
55,00	$0,97 \pm < 10^{-2}$	$1,79 \pm 0,01$	$18,35 \pm 0,19$	1,00
75,00	$0,98 \pm < 10^{-2}$	$1,76 \pm 0,01$	$19,22 \pm 0,15$	1,00
95,00	$0,98 \pm < 10^{-2}$	$1,84 \pm 0,01$	$18,76 \pm 0,14$	1,00
125,00	$0,99 \pm < 10^{-2}$	$1,78 \pm 0,01$	$19,65 \pm 0,10$	1,00
154,00	$0,99 \pm 0,01$	$1,76 \pm < 10^{-2}$	$24,99 \pm 0,12$	1,00

Tabelle B.18: Ergebnisse der T_1 -Messungen von ^{39}K bei 21,1 T mit verschiedenen KCl-Konzentrationen

Einquantenrelaxationsprozesse

^{39}K 21,1 T

Agaroseanteil [%]	S_0 [a. u.]	a [a. u.]	$T_{2l,sq}$ [ms]	$T_{2s,sq}$ [ms]	adj. R^2
0,00	$1,03 \pm < 10^{-2}$	-	$58,43 \pm 0,22$	$58,43 \pm 0,22$	1,00
1,00	$1,10 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,01$	$42,85 \pm 1,00$	$9,22 \pm 0,34$	1,00
2,00	$1,16 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,01$	$33,82 \pm 0,68$	$5,17 \pm 0,27$	1,00
3,00	$1,23 \pm 0,02$	$0,54 \pm 0,02$	$24,89 \pm 0,59$	$3,10 \pm 0,31$	1,00
4,00	$1,23 \pm 0,02$	$0,45 \pm < 10^{-2}$	$26,55 \pm 0,25$	$2,87 \pm 0,08$	1,00
5,00	$1,13 \pm 0,03$	$0,51 \pm 0,01$	$24,42 \pm 0,23$	$2,31 \pm 0,08$	1,00
7,50	$1,11 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,01$	$23,50 \pm 0,20$	$2,11 \pm 0,10$	1,00

Tabelle B.19: Ergebnisse der $T_{2,sq}$ -Messungen von ^{39}K mit verschiedenen Agaroseanteilen

^{39}K 21,1 T

KCl [mM]	S_0 [a. u.]	a [a. u.]	$T_{2l,sq}$ [ms]	$T_{2s,sq}$ [ms]	adj. R^2
5,00	$1,08 \pm 0,06$	-	$10,13 \pm 0,76$	$10,13 \pm 0,76$	0,93
15,00	$1,38 \pm 0,05$	$0,64 \pm 0,20$	$11,65 \pm 1,16$	$1,43 \pm 1,44$	0,96
35,00	$1,25 \pm 0,03$	$0,68 \pm 0,07$	$14,64 \pm 0,82$	$2,18 \pm 1,05$	0,99
55,00	$1,16 \pm 0,02$	$0,59 \pm 0,03$	$17,48 \pm 0,45$	$1,41 \pm 0,23$	0,99
75,00	$1,13 \pm 0,02$	$0,57 \pm 0,02$	$18,13 \pm 0,36$	$1,54 \pm 0,17$	0,99
95,00	$1,16 \pm 0,02$	$0,56 \pm 0,02$	$16,82 \pm 0,38$	$1,53 \pm 0,18$	0,99
125,00	$1,15 \pm 0,02$	$0,57 \pm 0,01$	$18,32 \pm 0,27$	$1,57 \pm 0,13$	1,00
154,00	$1,11 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,01$	$23,50 \pm 0,20$	$2,11 \pm 0,10$	1,00

Tabelle B.20: Ergebnisse der $T_{2,sq}$ -Messungen von ^{39}K mit verschiedenen KCl-Konzentrationen

Literaturverzeichnis

- [Abr61] A. Abragam. *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press London, 1961.
- [Alb15] B. Alberts. *Molecular Biology of the Cell*. Garland Science, New York, USA, sechste edition, 2015.
- [Arm03] C. M. Armstrong. The Na/K pump, Cl ion, and osmotic stabilization of cells. *PNAS*, 100(10), 2003.
- [BBN14] N. Benkhedah, P. Bachert, and A. M. Nagel. Two-pulse biexponential-weighted ^{23}Na imaging. *J. Magn. Reson.*, 240:67 – 76, Mar 2014.
- [BH86] G. J. Bowden and W. D. Hutchinson. Tensor Operator Formalism for Multiple-Quantum NMR. 2. Spins $\frac{3}{2}$ and $\frac{3}{2}$ and general I . *J. Magn. Reson.*, 67:415–437, 1986.
- [BKZ04] M. A. Bernstein, K. F. King, and X. J. Zhou. *Handbook of MRI Pulse Sequences*. Elsevier Academic Press, 2004.
- [Blo46] F. Bloch. Nuclear Induction. *Phys. Rev.*, 70(7-8):460–474, Oct. 1946.
- [BM83] A. L. Blatz and K. L. Magleby. Single voltage-dependent chloride-selective channels of large conductance in cultured rat muscle. *Biophys. J.*, 43:237–241, Aug. 1983.
- [Bra99] R. N. Bracewell. *The Foureier Transform and its Applications*. MacGraw-Hill, dritte edition, 1999.
- [Bro61] R. J. S. Brown. Distribution of Fields from Randomly Placed Dipoles: Free Precession Signal Decay as Result of Magnetic Grains. *Phys. Rev.*, 121(5):1379–1382, Mar. 1961.
- [Bru06] *USR (/H) Magnet Systems*. Bruker Biospin, GmbH, Ettlingen, Germany, 2006.
- [Dam71] R. Damadian. Tumor detection by nuclear magnetic resonance. *Science*, 171:1151 – 1153, 1971.

- [dG07] R. A. de Graf. *In vivo NMR Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Chichester, England, zweite edition, 2007.
- [DS94] T. R. J. Dinesen and B. C. Sanctuary. Relaxation of Anisotropically Oriented $I = \frac{3}{2}$ Nuclei in the Multipole Basis: Evolution of the Second Rank Tensor in the Double Quantum Filtered Nuclear Magnetic Resonance Experiment. *J. Chem. Phys.*, 101:7372–7380, 1994.
- [Dub13] D. Dubbers. *Quantum Physics: The Bottom-Up Approach*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, erste edition, 2013.
- [EW88] L. Einarsson and P.O. Westlund. The Effects of Higher Rank Multipoles on Relaxation Measurements in Isotropic High Spin Systems. *J. Magn. Reson.*, 79(1):54–65, Aug. 1988.
- [FBS⁺05] R. Fu, W. W. Brey, K. Shetty, P. Gor'kov, S. Saha, J. R. Long, S. C. Grant, E. Y. Chekmenev, J. Hu, Z. Gan, M. Sharma, F. Zhang, T. M. Logan, R. Brüschweller, A. Edison, A. Blue, I. R. Dixon, W. D. Markiewicz, and T. A. Cross. Ultra-wide bore 900 MHz high-resolution NMR at the National High Magnetic Field Laboratory. *J. Magn. Reson.*, 177:1–8, 2005.
- [FOB⁺13] L. Fleysher, N. Oesingmann, R. Brown, D. Sodickson, G. C. Wiggins, and M. Ingles. Noninvasive quantification of intracellular sodium in human brain using ultrahigh-field MRI. *NMR Biomed.*, 26:9 – 19, 2013.
- [GH96] D. M. Grant and R. K. Harris. *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*. John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [GKG⁺13] E. Gottwald, T. Kleintschek, S. Giselbrecht, R. Truckenmüller, B. Altmann, M. Worgull, J. Döpfert, L. Schad, and M. Heilmann. Characterization of a chip-based bioreactor for three-dimensional cell cultivation via magnetic resonance imaging. *Z Med Phys*, 23(2):102–110, May 2013.
- [Hah50] E. L. Hahn. Spin Echoes. *Phys. Rev.*, 80(4):580–594, Nov. 1950.
- [HBTV99] 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.
- [HR76] D. I. Hoult and R. E. Richards. The Signal-to-Noise Ratio of the Nuclear Magnetic Resonance Experiment. *J. Magn. Reson.*, 24:71–85, 1976.
- [Hub86] P. S. Hubbard. Nonexponential Nuclear Magnetic Relaxation by Quadrupolar Interactions. *J. Chem. Phys.*, 53:985–987, 1986.
- [HW03] H. Haken and H. C. Wolf. *Atom- und Quantenphysik: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer-Verlag, 2003.

- [JWB86] G. Jaccard, S. Wimperis, and G. Bodenhausen. Multiple-quantum NMR spectroscopy of $S = \frac{3}{2}$ spins in isotropic phase: A new probe for multiexponential relaxation. *J. Chem. Phys.*, 85(11):6282–6293, Dez. 1986.
- [Kal13] R. Kalaycian. *Development of RF Resonator Systems for Quantitative Sodium MRI of the Kidney in Preclinical Studies at 9.4 Tesla and Whole Body Human Applications at 3.0 Tesla*. PhD thesis, Universität Heidelberg, 2013.
- [KAS⁺10] S. Kirsch, M. Augath, D. Seiffge, L. Schilling, and L. R. Schad. In vivo Chlorine-35, Sodium-23 and Proton Magnetic Resonance Imaging of the Rat Brain. *NMR Biomed.*, 23(6):592 – 600, Jul 2010.
- [KJ00] G. Klösters and M. Jansen. Determination of the (Na^+) Sternheimer Antishielding Factor by ^{23}Na NMR Spectroscopy on Sodium Oxide Chloride, Na_3OCl . *Solid. State. Nucl. Mag.*, 16:279 – 283, 2000.
- [Kon12] S. Konstandin. *Development of 2D Radial Techniques for Sodium MRI with Application to Abdominal Imaging at 3 Tesla*. PhD thesis, Universität Heidelberg, 2012.
- [KSW⁺90] S. Kuki, E. Suzuki, H. Watari, H. Takami, H. Matsuda, and Y. Kawashima. Potassium-39 Nuclear Magnetic Resonance Observation of Intracellular Potassium Without Chemical Shift Reagents During Metabolic Inhibition in the Isolated Perfused Rat Heart. *Circ. Res.*, 67(2):401 – 405, Aug 1990.
- [Lau73] P. C. Lauterbur. Image Formation by Induced Local Interactions: Examples Employing Nuclear Magnetic Resonance. *Nature*, 242(5394):190–191, 1973.
- [Lev08] M. H. Levitt. *Spin Dynamics*. John Wiley & Sons, Ltd, zweite edition, 2008.
- [Mat10] C. Matthies. *Über den Einfluss von Inhomogenitäten im Grundmagnetfeld auf die Tripelquantengefilterte Natrium-MR-Spektroskopie und -Bildgebung*. PhD thesis, Universität Heidelberg, 2010.
- [Nag09] A. M. Nagel. *Natrium-Magnetresonanztomographie: Entwicklung einer 3D radialen Messtechnik mit optimierter k-Raum-Abtastdichte und hoher SNR-Effizienz*. PhD thesis, Universität Heidelberg, 2009.
- [NG89] M. Nakao and D. C. Gadsby. [Na] and [K] Dependence of the Na/K Pump Current-Voltage Relationship in Guinea Pig Ventricular Myocytes. *J. Gen. Physiol.*, 94:539–565, Sep. 1989.
- [Nyq28] H. Nyquist. Agitation of Electric Charge in Conductors. *Phys. Rev.*, 32:110 – 113, Jul 1928.
- [PLJ86] J Pekar and J. S. Leigh Jr. Nonexponential Nuclear Magnetic Relaxation by Quadrupolar Knteractions. *J. Magn. Reson.*, 69:582–584, 1986.

- [PM99] J. G. Pipe and P. Menon. Sampling density compensation in MRI: rationale and iterative numerical solution. *Magn. Reson. Med.*, 41(1), 1999.
- [QMR⁺12] C. Qian, I. S. Masad, J. T. Rosenberg, M. Elumalai, W. W. Brey, S. C. Grant, and P. L. Gor'kov. A volume birdcage coil with an adjustable sliding tuner ring for neuroimaging in high field vertical magnets: ex and in vivo applications at 21.1 T. *J. Magn. Reson.*, 221:110 – 116, 2012.
- [RSJ91] 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 Biomed.*, 4:209 – 226, 1991.
- [SBGG10] V. D. Schepkin, W. B. Brey, P. L. Gor'kov, and S. C. Grant. Initial in vivo Rodent Sodium and Proton MR Imaging at 21.1 T. *Magn. Reson. Imaging.*, 28(3):400–407, 2010.
- [SCB⁺98] V. D. Schepkin, I. O. Choy, T. F. Budinger, D. Y. Obayashi, S. E. Taylor, W. M. DeCampli, S. C. Amartur, and J. N. Young. Sodium TQF NMR and Intracellular Sodium in Isolated Crystalloid Perhsed Rat Heart. *MRM*, 39:557–563, 1998.
- [Sch08] S. Schmitter. *Entwicklung von geräuscharmen Bildgebungstechniken für die funktionelle Magnetresonanztomographie*. PhD thesis, Universität Heidelberg, 2008.
- [SEK⁺14] V. D. Schepkin, M. Elumalai, J. A. Kitchen, C. Qian, P. L. Gor'kov, and W. W. Brey. In vivo Chlorine and Sodium MRI of Rat Brain at 21.1 T. *Magn. Reson. Mater. Phys.*, 27:63–70, 2014.
- [Sli89] C. P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo Hong Kong, dritte edition, 1989.
- [TM08] P. A. Tipler and G. Mosca. *Physics for Scientists and Engineers*. W. H. Freeman and Company, New York, USA, sechste edition, 2008.
- [TSB12] A. Tsang, R. W. Stobbe, and C. Beaulieu. Triple-quantum-filtered sodium imaging of the human brain at 4.7 T. *Magn. Reson. Med.*, 67(6):1633 – 1643, Mar 2012.
- [URN13] R. Umatham, M. B. Rösler, and A. M. Nagel. In Vivo 39K MR Imaging of Human Muscle and Brain. *Radiology*, 269(2):569 – 576, Nov 2013.
- [VdM89] J. R. C. Van der Maarel. Relaxation of Spin $S = \frac{3}{2}$ in a nonzero average electric field gradient. *Chem. Phys. Lett.*, 155:288–296, 1989.
- [VdM03a] J. R. C. Van der Maarel. Thermal Relaxation and Coherence Dynamics of Spin 3/2 I. Static and Fluctuating Quadrupolar Interactions in the Multipole Basis. *Concept. Magn. Reson. A*, 19A(2):97–116, 2003.

- [VdM03b] J. R. C. Van der Maarel. Thermal Relaxation and Coherence Dynamics of Spin 3/2. II. Strong Radio-Frequency Field. *Concept. Magn. Reson. A*, 19A(2):117–133, 2003.
- [VdMWM02] J. R. C. Van der Maarel, D. E. Woessner, and M. E. Merrit. Extremely slow counterion dynamics in Xanthan liquid crystal through ^{23}Na and ^{14}N NMR. *J. Phys. Chem. B*, 106:3864–3871, 2002.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Zeeman-Aufspaltung im homogenen Magnetfeld	9
2.2	Veranschaulichung der zeitlichen Entwicklung der makroskopischen Magnetisierung	13
2.3	Schematische Darstellung der T_1 - und T_2 -Relaxation	15
2.4	Schematischer Aufbau eines MRTs. Bild aus [dG07]	20
2.5	Impedanz als Funktion der Frequenz aus [dG07]	22
2.6	Gütefaktor Q über ω ohne Beladung und mit biologischer/metallischer Probe . .	25
2.7	Zusammenhang der Frequenzen im k -Raum und der Bildinformation nach [dG07]	27
2.8	Eindimensionale Shah-Funktion im k -Raum (links) und im Ortstraum (rechts). Abbildung gem. [Nag09]	29
2.9	PSF eines quaderförmigen (blau) und eines kugelförmigen (rot) k -Raumvolumens. Abbildung nach [Nag09]	31
2.10	Anregung einer einzelnen Schicht der Dicke Δz nach [dG07]	32
2.11	Sagitaler Schnitt eines gesunden Probanden mit unterschiedlichen MRT-Kontrasten	35
2.12	Unterschiedliche Spektraltypen für Einquantenübergänge gem. [RSJ91]	57
2.13	Abhängigkeit von τ_c und χ von beiden Nullquantenrelaxationsraten	58
2.14	Abhängigkeit von τ_c und χ von beiden Einquantenrelaxationsraten	59
2.15	Abhängigkeit des Produkts aus Relaxationszeiten und χ von τ_c	61
3.1	9,4 T Kleintierscanner mit $^1\text{H}/^{23}\text{Na}$ Volumenspule und ^{23}Na -Single-Loop-Oberflächenspule	70
3.2	21,1 T MRT am National High Magnetic Field Laboratory mit verwendeter ^{35}Cl - Spule	71
3.3	Als Phantom verwendete Probenflasche mit NaCl-Lösung und 7,5% Agarose . .	72
3.4	Versuchsaufbau	74
3.5	Flipwinkelkalibrierung für X-Kerne	77
3.6	Sequenzdiagramm der globalen Inversion-Recovery-Sequenz.	78
3.7	Simulation des IR-Signals	79
3.8	Sequenzdiagramm der globalen Spin Echo Sequenz.	80
3.9	Verlauf des gemessenen SE Signals	81
3.10	Sequenzdiagramm der konventionellen TQF-Sequenz.	82
3.11	Simulation des TQF-Signals	83
3.12	Simulation des TQTPPI-Signals	85
3.13	Sequenzschema der 2D-UTE-Sequenz	87

3.14	Sequenzschema der TQTPPI-2DUTE-Sequenz	88
4.1	Bei 21,1 T aufgenommene und gefittete T_1 -Daten von ^{23}Na	92
4.2	Aus dem Fit extrahierte T_1 -Relaxationszeiten von ^{23}Na bei 9,4 T und 21,1 T in Abhängigkeit des Agaroseanteils und von der NaCl-Konzentration.	92
4.3	Bei 21,1 T aufgenommene und gefittete T_1 -Daten von ^{35}Cl	94
4.4	Aus dem Fit extrahierte T_1 -Relaxationszeiten von ^{35}Cl bei 21,1 T in Abhängigkeit des Agaroseanteils und von der NaCl-Konzentration.	94
4.5	Bei 21,1 T aufgenommene und gefittete T_1 -Daten von ^{39}K	96
4.6	Aus dem Fit extrahierte T_1 -Relaxationszeiten von ^{39}K bei 21,1 T in Abhängigkeit des Agaroseanteils und von der NaCl-Konzentration.	96
4.7	Durch den Fit extrahierte Werte T_2 -Relaxationszeit von ^{23}Na bei 9,4 T	98
4.8	Bei 21,1 T aufgenommene und gefittete $T_{2,sq}$ -Daten von ^{23}Na der Proben mit verschiedenen Agaroseanteilen	100
4.9	Durch den Fit ermittelte Werte der langsam und schnell relaxierenden T_2 -Komponente der Einquantenkohärenzen von ^{23}Na bei 21,1 T in Abhängigkeit des Agarosean- teils und der NaCl-Konzentration	100
4.10	Bei 21,1 T aufgenommene und gefittete $T_{2,sq}$ -Daten von ^{35}Cl der Proben mit verschiedenen Agaroseanteilen	102
4.11	Durch den Fit ermittelte Werte der langsam und schnell relaxierenden T_2 -Komponente der Einquantenkohärenzen von ^{35}Cl bei 21,1 T in Abhängigkeit des Agarosean- teils und der NaCl-Konzentration	102
4.12	Bei 21,1 T aufgenommene und gefittete $T_{2,sq}$ -Daten von ^{39}K der Proben mit verschiedenen Agaroseanteilen	104
4.13	Durch den Fit ermittelte Werte der langsam und schnell relaxierenden T_2 -Komponente der Einquantenkohärenzen von ^{39}K bei 21,1 T in Abhängigkeit des Agaroseanteils und der NaCl-Konzentration	104
4.14	TQTPPI-Spektren von ^{23}Na bei 9,4 T in Abhängigkeit des Agaroseanteils	107
4.15	Abhängigkeit von $T_{2,sq}$ und $T_{2,tq}$ von ^{23}Na bei 9,4 T vom Agaroseanteil	108
4.16	TQTPPI-Spektren von ^{23}Na bei 21,1 T in Abhängigkeit des Agaroseanteils	109
4.17	Abhängigkeit von $T_{2,sq}$ und $T_{2,tq}$ von ^{23}Na bei 21,1 T vom Agaroseanteil	110
4.18	TQTPPI-Spektren von ^{35}Cl bei 21,1 T in Abhängigkeit des Agaroseanteils	112
4.19	Abhängigkeit von $T_{2,sq}$ und $T_{2,tq}$ von ^{35}Cl bei 21,1 T vom Agaroseanteil	113
4.20	TQTPPI-Spektren von ^{39}K bei 21,1 T in Abhängigkeit des Agaroseanteils	114
4.21	Abhängigkeit von $T_{2,sq}$ und $T_{2,tq}$ von ^{39}K bei 21,1 T vom Agaroseanteil	115
4.22	Änderung des relativen Anteils der Tripelquantenkohärenzen von ^{23}Na , ^{35}Cl und ^{39}K in Abhängigkeit des Agaroseanteils	117
4.23	TQTPPI-Spektren von ^{23}Na bei 9,4 T in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration	119
4.24	Abhängigkeit der Single- und Tripelquantenrelaxationsparameter von ^{23}Na bei 9,4 T von der Ionenkonzentration	120
4.25	TQTPPI-Spektren von ^{23}Na bei 21,1 T in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration	121

4.26	Abhängigkeit der Single- und Tripelquantenrelaxationsparameter von ^{23}Na bei 21, 1 T von der Ionenkonzentration	122
4.27	TQTPPI-Spektren von ^{35}Cl bei 21, 1 T in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration	124
4.28	Abhängigkeit der Single- und Tripelquantenrelaxationsparameter von ^{35}Cl bei 21, 1 T von der Ionenkonzentration	125
4.29	TQTPPI-Spektren von ^{39}K bei 21, 1 T in Abhängigkeit der Ionenkonzentration .	127
4.30	Abhängigkeit der Single- und Tripelquantenrelaxationsparameter von ^{39}K bei 21, 1 T von der Ionenkonzentration	128
4.31	Änderung des relativen Anteils der Tripelquantenkohärenzen von ^{23}Na , ^{35}Cl und ^{39}K in Abhängigkeit der Ionenkonzentration	130
4.32	TQTPPI-Spektrum von ^{39}K in polykristallinem Pulver	131
4.33	TQF-Messung von ^{23}Na bei 9, 4 T. Abhängigkeit des Signals vom Agaroseanteil .	133
4.34	Mit der TQF-Sequenz bei 9, 4 T gemessene langsame $T_{2l,tq}$ und schnelle $T_{2s,tq}$ Komponente der T_2 -Tripelquantenrelaxation von ^{23}Na in Abhängigkeit des Agaroseanteils	135
4.35	Mit der TQF-Sequenz bei 9, 4 T gemessene langsame $T_{2l,tq}$ und schnelle $T_{2s,tq}$ Komponente der T_2 -Tripelquantenrelaxation von ^{23}Na in Abhängigkeit der Ionenkonzentration	136
4.36	TQF-Messung von ^{23}Na bei 21, 1 T. Abhängigkeit des Signals vom Agaroseanteil	138
4.37	Mit der TQF-Sequenz bei 21, 1 T gemessene langsame $T_{2l,tq}$ und schnelle $T_{2s,tq}$ Komponente der T_2 -Tripelquantenrelaxation von ^{23}Na in Abhängigkeit des Agaroseanteils	139
4.38	Mit der TQF-Sequenz bei 21, 1 T gemessene langsame $T_{2l,tq}$ und schnelle $T_{2s,tq}$ Komponente der T_2 -Tripelquantenrelaxation von ^{23}Na in Abhängigkeit der Ionenkonzentration	140
4.39	Berechnete Werte für τ_c von ^{23}Na bei 9, 4 T	142
4.40	Berechnete Werte für χ von ^{23}Na bei 9, 4 T	144
4.41	Berechnete Werte für τ_c von ^{23}Na bei 21, 1 T	146
4.42	Berechnete Werte für χ von ^{23}Na bei 21, 1 T	147
4.43	Berechnete Werte für τ_c von ^{35}Cl bei 21, 1 T	149
4.44	Berechnete Werte für χ von ^{35}Cl bei 21, 1 T	150
4.45	Berechnete Werte für τ_c von ^{39}K bei 21, 1 T	152
4.46	Berechnete Werte für χ von ^{39}K bei 21, 1 T	153
4.47	Versuchsprotokolle der Bioreaktormessung mit Ouabain.	154
4.48	Magnitude des TQTPPI-Spektrum einer Messung mit Ouabain und ohne Zellen .	156
4.49	Magnitude des TQTPPI-Spektrum einer Messung mit Ouabain und mit Zellen .	158
4.50	Vergleich Spektren der TQTPPI-2DUTE-Sequenzen mit unterschiedlicher Schichtselektion	161
4.51	Einfluss von τ_{Grad} auf die SQ- und TQ-Anteile	162
4.52	Rekonstruierte Bilder der TQTPPI-2DUTE-Sequenz bei 21, 1 T	164

Tabellenverzeichnis

2.1	Werte von γ für NMR-sensitive Kerne in biologischem Gewebe.	8
2.2	Signalphasen der Verschiedenen Quantenübergänge bei der TQF-Sequenz	64
2.3	Signalphasen der Verschiedenen Quantenübergänge bei der TQTPPI-Sequenz ohne Doppelquantenunterdrückung	67
2.4	Signalphasen der Verschiedenen Quantenübergänge bei der TQTPPI-Sequenz mit Doppelquantenunterdrückung	68
3.1	Parameter der TQTPPI-Simulation	84
4.1	Auffistung der Single- und Tripelquantenparameter der TQTPPI-Messungen von ^{23}Na bei 9,4 T mit verschiedenen Agaroseanteilen	106
4.2	Auffistung der Single- und Tripelquantenparameter der TQTPPI-Messungen von ^{23}Na bei 21,1 T mit verschiedenen Agaroseanteilen	109
4.3	Auffistung der Single- und Tripelquantenparameter der TQTPPI-Messungen von ^{35}Cl bei 21,1 T mit verschiedenen Agaroseanteilen	111
4.4	Auffistung der Single- und Tripelquantenparameter der TQTPPI-Messungen von ^{39}K bei 21,1 T mit verschiedenen Agaroseanteilen	115
4.5	Auffistung des relativen Tripelquantenanteils von ^{23}Na , ^{35}Cl und ^{39}K in Abhängigkeit des Agaroseanteils	116
4.6	Auffistung der Single- und Tripelquantenparameter der TQTPPI-Messungen von ^{23}Na bei 9,4 T mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen	118
4.7	Auffistung der Single- und Tripelquantenparameter der TQTPPI-Messungen von ^{23}Na bei 2,1, T mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen	123
4.8	Auffistung der Single- und Tripelquantenparameter der TQTPPI-Messungen von ^{35}Cl bei 21,1 T mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen	126
4.9	Auffistung der Single- und Tripelquantenparameter der TQTPPI-Messungen von ^{39}K bei 21,1 T mit verschiedenen KCl-Konzentrationen	129
4.10	Auffistung des relativen Tripelquantenanteils von ^{23}Na , ^{35}Cl und ^{39}K in Abhängigkeit der Ionenkonzentration	129
4.11	Auffistung der Single- und Tripelquantenparameter der TQTPPI-Messungen von ^{39}K bei 21,1 T in polykristallinem Pulver	132

A.1	Irreduzible Tensoroperatoren für Spin $I = \frac{3}{2}$ [VdM03a]	175
A.2	Orthonormale Einheitstensoroperatoren für Spin $I = \frac{3}{2}$ [VdM03a]	176
A.3	Basisoperatoren zur Beschreibung des Dichteoperators σ	176
A.4	Lösungen des Gleichungssystems 2.125 - 2.129 nach [VdM03a]	177
A.5	Transformation der irreduziblen Tensoroperatoren unter einem 90° HF-Puls nach [VdM03a]	178
B.1	Ergebnisse der T_1 -Messungen von ^{23}Na bei 9,4 T mit verschiedenen Agaroseanteilen	179
B.2	Ergebnisse der T_1 -Messungen von ^{23}Na bei 9,4 T mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen	179
B.3	Ergebnisse der T_1 -Messungen von ^{23}Na bei 21,1 T mit verschiedenen Agaroseanteilen	180
B.4	Ergebnisse der T_1 -Messungen von ^{23}Na bei 21,1 T mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen	180
B.5	Ergebnisse der $T_{2,sq}$ -Messungen von ^{23}Na bei 9,4 T mit verschiedenen Agaroseanteilen	181
B.6	Ergebnisse der $T_{2,sq}$ -Messungen von ^{23}Na bei 9,4 T mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen	181
B.7	Ergebnisse der $T_{2,sq}$ -Messungen von ^{23}Na bei 21,1 T mit verschiedenen Agaroseanteilen	182
B.8	Ergebnisse der $T_{2,sq}$ -Messungen von ^{23}Na bei 21,1 T mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen	182
B.9	Ergebnisse der TQF-Messungen von ^{23}Na bei 9,4 T mit verschiedenen Agaroseanteilen	183
B.10	Ergebnisse der TQF-Messungen von ^{23}Na bei 9,4 T mit verschiedenen Ionenkonzentrationen	183
B.11	Ergebnisse der TQF-Messungen von ^{23}Na bei 21,1 T mit verschiedenen Agaroseanteilen	183
B.12	Ergebnisse der TQF-Messungen von ^{23}Na bei 21,1 T mit verschiedenen Ionenkonzentrationen	184
B.13	Ergebnisse der T_1 -Messungen von ^{35}Cl bei 21,1 T mit verschiedenen Agaroseanteilen	185
B.14	Ergebnisse der T_1 -Messungen von ^{35}Cl bei 21,1 T mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen	185
B.15	Ergebnisse der $T_{2,sq}$ -Messungen von ^{35}Cl mit verschiedenen Agaroseanteilen . . .	186
B.16	Ergebnisse der $T_{2,sq}$ -Messungen von ^{35}Cl mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen	186
B.17	Ergebnisse der T_1 -Messungen von ^{39}K bei 21,1 T mit verschiedenen Agaroseanteilen	187
B.18	Ergebnisse der T_1 -Messungen von ^{39}K bei 21,1 T mit verschiedenen KCl-Konzentrationen	187
B.19	Ergebnisse der $T_{2,sq}$ -Messungen von ^{39}K mit verschiedenen Agaroseanteilen . . .	188
B.20	Ergebnisse der $T_{2,sq}$ -Messungen von ^{39}K mit verschiedenen KCl-Konzentrationen	188

Danksagung

Zu guter Letzt geht mein Dank für die großartige Unterstützung während dieser Arbeit an:

- Prof. Dr. Lothar Schad für die Vergabe dieses spannenden Themas und die exzellente Betreuung
- Prof. Dr. Peter Bachert für die Begutachtung dieser Arbeit
- Die Friedrich-Ebert-Stiftung für die hervorragende ideelle und finanzielle Förderung dieses Projekts
- Michaela Ruttorf für die Beantwortung sämtlicher aufkommender Fragen
- Prof. Dr. Eric Gottwald mit seinem Team vom KIT, ohne die es die Bioreaktorversuche nie gegeben hätte
- Dr. Victor Schepkin vom National High Magnetic Field Laboratory für die ausgezeichnete Atmosphäre und die vielen anregenden Diskussionen während meines Auslandsaufenthalts
- Ruomin Hu, dafür dass sie während meiner Abwesenheit die Versuche weitergeführt hat
- Das Team der Neurophysiologie in Mannheim
- Meine (Ex-) Bürokollegen Sebastian Baier und Nadja Messner für die gute Büroatmosphäre
- Das CKM-Team für die Beantwortung vieler Fragen, viel Spaß an der Arbeit und so manches Getränk
- Meine Mannheimer Freunde, ohne die ich mich in Mannheim nicht wohlfühlen könnte
- Die Fertigen...
- Meine Eltern, meinen Bruder meine Schwägerin
- Meine Lebensgefährtin Lisa, die wirklich alle Hochs und Tiefs während dieser Zeit mit mir geteilt hat - Danke!

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Mannheim, 05.10.2015

Andreas Neubauer