

Verbesserung des FID-Signals bei NMR durch Phasenspiegelung der elektromagnetischen Wellen

Herbert Weidner^A, Am Stutz 3, D-63864 Glattbach

Zusammenfassung: NMR erzeugt in inhomogenen Magnetfeldern nur unpräzise Spektrallinien. Ursache ist die schnell anwachsende Phasendifferenz zwischen den vielen Einzelsignalen. Diese Unterschiede verringern sich durch kurzzeitiges Einschalten zweier magnetischer Hilfsfelder, wodurch die Amplitude des FID-Signals steigt. Wiederholte Phaseninversionen verbessern Dauer und SNR des FID-Signals erheblich und senken die Halbwertsbreite der gewählten Spektrallinie.

Einführung

Die NMR-Spektroskopie ist ein unverzichtbares Instrument zur Untersuchung der Struktur von Molekülen. Das übliche Prinzip der Breitbandanregung mit anschließender Fourier-Analyse des FID-Signals ist seit Jahrzehnten bekannt und wird hier nicht wiederholt.

Die bekannten Methoden der NMR-Spektroskopie und NMR-Bildgebung erfordern starke Magnetfelder mit extrem hoher Homogenität über makroskopische Volumina. Nur mit hohem technischen Aufwand kann man Magnete betreiben, deren Feldinhomogenität in der Größenordnung von 10^{-9} liegt. Kleinste Änderungen in der Umgebung erfordern eine aufwändige Stabilisierung des statischen Magnetfeldes. Die räumliche Homogenität optimiert man mit einem Satz von Elektromagneten, den sogenannten Shims. Ziel der Studie ist es, diesen Aufwand zu reduzieren.

Physikalische Grundlage der NMR ist die Präzessionsbewegung des Kernspins um die Feldlinien eines externen Magnetfeldes \mathbf{B} ([Larmorpräzession](#)). Diese Bewegung induziert in einer geeignet orientierten Spule ein Wechsellspannungssignal, dessen Frequenz durch die Formel $\omega = \gamma \cdot |\mathbf{B}|$ definiert ist. Das Signal eines einzelnen Kernspins lässt sich nicht nachweisen, weil es viel zu schwach ist. Um ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen, misst man das FID-Signal von etwa 10^{20} Kernspins, das sich aus 10^{20} Wellenzügen ähnlicher Frequenz zusammensetzt. Aber auch dann ist das SNR wenig zufriedenstellend. Die Inhomogenität des externen Magnetfeldes verbreitert die spektrale Breite und die Amplitude des FID-Signals sinkt wegen zunehmender Phasendifferenz schnell unter die Rauschgrenze.

Hier setzt das nachfolgend beschriebene Verfahren an: Jeder präzedierende Kernspin wird als isolierter Oszillator betrachtet, dessen Larmorfrequenz durch das lokale Magnetfeld definiert ist. Nur die Phase der abgestrahlten elektromagnetischen Welle lässt sich aus makroskopischem Abstand ändern. Schaltet man während eines kurzen Zeitraums genau dosierte magnetische Zusatzfelder ein, wechseln die Phasenabweichungen das Vorzeichen und wie beim Hahn'schen [Spinecho](#) steigt anschließend die resultierende Gesamtamplitude. Diese Korrektur lässt sich mehrfach wiederholen, um die Messdauer des FID-Signals zu verlängern.

Die Bloch-Gleichungen

Vor 70 Jahren konstruierte Felix Bloch ein [Gleichungssystem](#), das den zeitlichen Verlauf einer Magnetisierung $\mathbf{M} = (M_x, M_y, M_z)$ in einem externen Magnetfeld \mathbf{B} beschreibt. Die Gleichungen lauten:

$$\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = \gamma \cdot \mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t) + \text{relaxation terms} \quad , \text{ wobei } \gamma \text{ das gyromagnetische Verhältnis eines}$$

(A) 15. November 2020, email: herbertweidner@gmx.de

Kernspins ist. Die Gleichung ist eine Kombination der quantenmechanischen Größe γ mit einer Bewegungsgleichung der klassischen Physik. Mit ihr lassen sich beispielsweise die Zeitdauern von Hochfrequenzimpulsen korrekt berechnen, um die Präzessionsbewegung von Kernspins im Magnetfeld zielgerichtet zu beeinflussen.

Mangels experimenteller Tatsachen streitet man sich seit Jahrzehnten um die “wahre” Interpretation der Bloch-Gleichung. Insbesondere wird kontrovers diskutiert, ob man unter M einen einzelnen Kernspin zu verstehen hat oder ob M die Summe von sehr vielen Kernspins ist (bulk magnetization of a whole sample). Diese Frage ist ungelöst, weil sich die Induktionsspannung, die ein einzelner präzedierender Kernspin erzeugt, mit aktueller Messtechnik nicht nachweisen lässt. Deshalb basieren alle bisherigen Messungen auf dem FID-Signal vieler Millionen Kernspins.

Ohne experimentelle Kenntnis der Reaktion *einzelner* Kernspins bleibt man im Bereich doktrinärer Behauptungen. Die nachfolgend vorgeschlagene Beeinflussung der Präzessionsbewegung durch Änderungen des Magnetfeldes B ist experimentell überprüfbar und könnte zur Klärung beitragen. Der Vorschlag basiert auf folgenden Annahmen:

- Die Bloch-Gleichungen gelten für *einzelne* präzedierende Kernspins.
- Es gibt keine nichtlinearen Kopplungen zwischen benachbarten präzedierenden Kernspins. Das messbare Gesamtsignal in der Induktionsspule ist die lineare Superposition sehr vieler elektromagnetischer Wellen.
- Jeder präzedierende Kernspin wechselwirkt mit klassischen elektromagnetischen Wellen. Da der Abstand zwischen Materialprobe und Empfangsantenne (Spule) wesentlich kleiner ist als die erzeugte Wellenlänge, sind die Formeln für das [Nahfeld](#) der Antenne anzuwenden. Jeder präzedierende Kernspin ist ein variabler [magnetischer Dipol](#) und erzeugt eine magnetische Feldstärke, die proportional zu $1/r^3$ abnimmt. Diese Abhängigkeit ist seit langem bestätigt.
- Aus dem reaktiven Nahfeld in unmittelbarer Umgebung der Antenne wird nur wenig Leistung in das Fernfeld abgegeben. Erheblich größer ist der Betrag der [Blindleistung](#), der im Nahfeld zwischen dem präzedierenden Kernspin und der Umgebung pendelt. Da ein präzedierender Kernspin die Gesamtenergie $h \cdot f$ abstrahlt, vergeht einige Zeit, bis dieser Betrag vom Nahfeld auf das Fernfeld übertragen und abgestrahlt wird. Das erklärt die lange Zeitdauer des FID-Signals.

Die Phasenspiegelung

Wegen der Inhomogenität des Magnetfeldes B können nicht alle Kernspins elektromagnetische Wellen mit exakt gleicher Frequenz erzeugen. Das lokale Magnetfeld am Ort des Kernspins definiert die abgestrahlte Frequenz ω . Die Phasendifferenzen zwischen den einzelnen Wellen vergrößern sich sehr schnell, es kommt zu gegenseitigen Auslöschungen und nach kurzer Zeit sinkt die resultierende Gesamtamplitude unter die Rauschgrenze (siehe Abbildung 1). Die Formel $\omega = \gamma \cdot |B|$ enthält keinen Hinweis, wie man die Phasen der elektromagnetischen Wellen synchronisieren könnte, die von unterschiedlichen Kernspins erzeugt werden. Das erzwingt einen anderen Weg: In regelmäßigen Zeitabständen invertiert man – unabhängig voneinander – die Phasenabweichung jedes präzedierenden Kernspins bezüglich einer frei wählbaren Sollfrequenz. Dadurch beschleunigt nacheilende Phasen und verzögert voreilende Phasen.

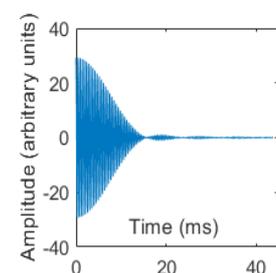


Abbildung 1: Das FID-Signal ohne Phasenspiegelung.

Mit 10^{20} Kernspins in einer Probe ist es unmöglich, die Phase jedes Kernspins individuell zu messen und anschließend zu beeinflussen. Ein praktikables Verfahren muss gleichzeitig auf die Phasen aller

abgestrahlten elektromagnetischen Wellen wirken. Das Ziel ist ein selbstkorrigierendes Verfahren, bei dem jeder Kernspin seine eigene Phasenabweichung erkennt und korrigiert. Je geringer die Inhomogenität des Magnetfeldes ist, desto seltener werden die notwendigen Korrekturen der Phasen.

Die vereinfachte Bloch-Gleichung $\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = \gamma \cdot \mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t)$ bietet verschiedene Möglichkeiten, die üblicherweise gemessene Komponente M_x eines präzedierenden Kernspins zu beeinflussen. Eine numerische Simulation zeigt, dass es ausreicht, B_x und B_y während eines genau definierten Zeitintervalls zu ändern. So lassen sich Phasenfehler bis zu etwa $\pm 70^\circ$ aller insgesamt 10^{20} Spins gleichzeitig invertieren. Die Phasenabweichungen verschwinden nicht, es ändern sich nur die Vorzeichen. Im Gegensatz zum bekannten Spin-Echo wird die Richtung der Spins nicht umgekehrt (sie ändert sich nicht um 180°), sondern um einen viel kleineren Winkel ($< 80^\circ$) gedreht. Den Sollwert der Phase definiert eine frei wählbare Referenzfrequenz. Abbild 2 illustriert das Verfahren.

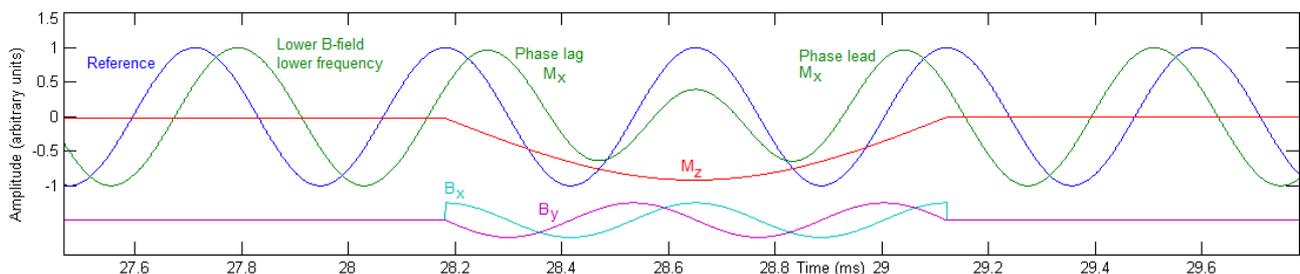


Abb. 2: Zeitlicher Ablauf der Phasenspiegelung. Die blaue Referenzkurve ist das elektromagnetische Signal eines Kernspins im Magnetfeld mit dem Sollwert B_0 . Falls das tatsächliche Feld am Ort des Kernspins kleiner als B_0 ist, misst man eine verzögerte Phase (grüne Kurve). Durch genau dosiertes Einschalten der Hilfsmfelder B_x und B_y verwandelt sich die Verzögerung in ein Voreilen der Phase.

Ab einem definierten Zeitpunkt (z.B. Maximum der blauen Referenzkurve) und während eines kurzen Intervalls (genau zwei Schwingungsperioden) schaltet man die Hilfsmagnetfelder

$B_x = \frac{1}{4} \cdot B_z \cdot \cos \omega_0 t$ und $B_y = -\frac{1}{4} \cdot B_z \cdot \sin \omega_0 t$ ein. Dies ändert den Spin \mathbf{M} jedes Kernspins so, dass sich das Vorzeichen der Phasenabweichung umkehrt. Beispielsweise verwandelt sich die nachteilige Phase $\Delta\varphi = +70^\circ$ in die voreilende Phase $\Delta\varphi = -70^\circ$. Sollen die beiden Hilfsmagnetfelder an einem anderen Zeitpunkt beginnen, sind die Kurvenformen von B_x und B_y entsprechend anzupassen.

Wiederholte Phasenspiegelung in einem inhomogenen Feld.

Im Magnetfeld der Erde ($B_z = 50 \mu\text{T}$, $B_x = B_y = 0$) präzedieren Protonen mit 2129 Hz um die Richtung der z-Achse. Wir nehmen an, dass bei $t = 0$ alle Spins in Richtung der positiven x-Achse zeigen. Die Dämpfung sei vernachlässigbar, die T2-Relaxation wird ignoriert. Wenn das Magnetfeld homogen wäre, würden sich alle Spins synchron bewegen und ihre M_x -Komponente würde durch die Referenzkurve (blaue Farbe in Abb. 2 und Abb. 3) beschrieben. Die 10^{20} Protonen in der Probe würden in der Empfängerspule ein FID-Signal konstanter Amplitude erzeugen.

Nun betrachten wir einen Kernspin an einer Stelle, an der das Magnetfeld B_z um 1% kleiner ist als der Durchschnittswert. Da der Spin mit einer zu niedrigen Larmorfrequenz präzediert, verzögert sich die Phase der erzeugten elektromagnetischen Welle immer mehr im Vergleich mit der Referenzwelle. In diesem Beispiel ist die Phase des von diesem Kernspin erzeugten Signals nach $t_1 = 9 \text{ ms}$ bereits um etwa 70° verzögert (grüne Farbe in Abb. 2 und Abb. 3) und es wird Zeit, die Phasenabweichung zu korrigieren.

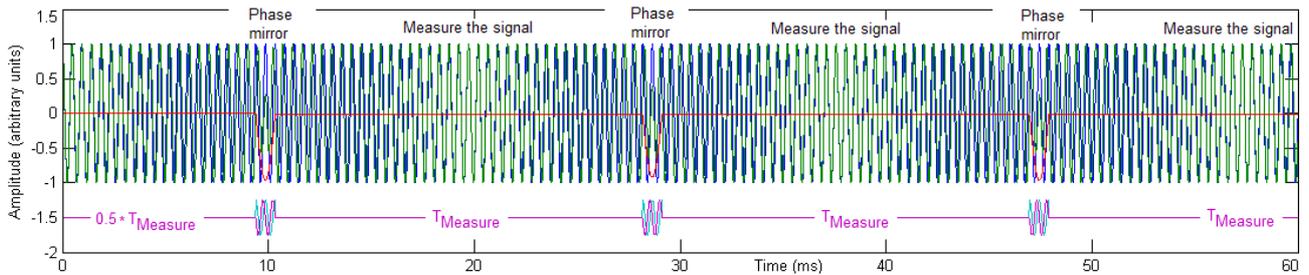


Abbildung 3: Wiederholte Phasenspiegelung durch kurzzeitiges Einschalten der beiden Hilfsfelder B_x und B_y . Dazwischen gibt es längere Zeitabschnitte, in denen man das FID-Signal ungestört messen kann. Farben wie in Abbildung 2.

Diese Methode funktioniert genauso (mit vertauschten Vorzeichen), wenn das lokale Magnetfeld B am Ort des Kernspins größer ist als der Durchschnittswert.

Die Phasenspiegelung wird in regelmäßigen Abständen wiederholt. Der optimale Zeitraum zum Messen des schwachen Induktionsspannung der präzedierenden Kernspins beginnt nach dem Ausschalten der Hilfsmagnetfelder und endet kurz vor dem Wiedereinschalten. Je homogener das Magnetfeld B ist, desto seltener müssen die Messintervalle unterbrochen werden. Da alle Schaltzeiten mit der Referenzfrequenz synchronisiert sind, verbessert sich das Signal-Rausch-Verhältnis durch Summieren der Teilmessungen.

Verringerung möglicher Störungen durch Transienten

Die beiden Hilfsmagnetfelder B_x und B_y müssen immer wieder eingeschaltet, um die unterschiedlichen Phasenabweichungen aller Kernspins in der Probe zu spiegeln. Das plötzliche Schalten starker elektrischer Ströme erzeugt elektromagnetische Störungen, die das Signal-Rausch-Verhältnis der sehr schwachen FID-Signale verschlechtern können. Mögliche Störungen lassen sich verringern, wenn man die beiden Hilfsfelder B_x und B_y sanft ein- und ausschaltet. Um die geringeren Ströme am Anfang und am Ende auszugleichen, muss man den Strom im mittleren Teil des Intervalls verdoppeln. Abbildung 4 zeigt den zeitlichen Verlauf von M_x und M_z , wenn das Magnetfeld B_z am Ort des Kernspins 1% größer ist als der Durchschnittswert und die Hüllkurve H für B_x und B_y glockenförmig moduliert wird: $H = 1 - \cos(\frac{1}{2} \omega_0 t)$ mit $0 \leq \omega_0 t < 4\pi$.

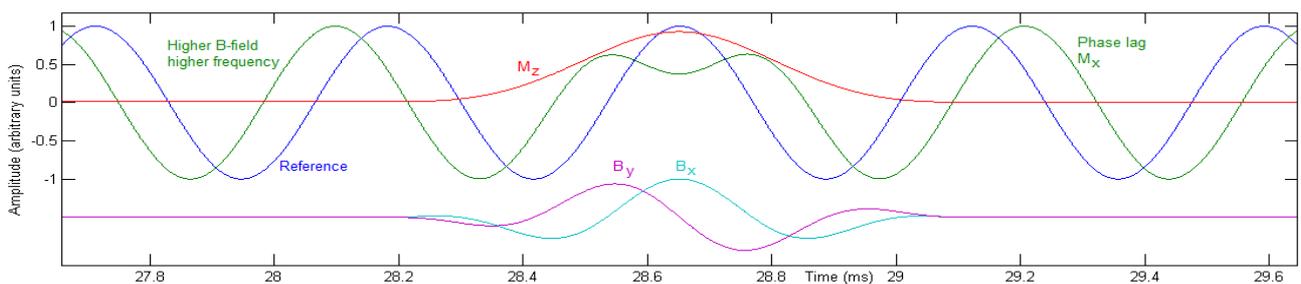


Abbildung 4: Sanftes Schalten der magnetischen Hilfsfelder B_x und B_y verringert Störungen, erfordert aber stärkere Magnetfelder.

Signalverbesserung bei inhomogenem Magnetfeld

Bisher wurde die Auswirkung der Phasenspiegelung auf das Signal eines einzelnen präzedierenden Kernspins diskutiert. Reale Messungen sind aber immer die Antwort sehr vieler Kernspins in einem inhomogenen Magnetfeld der Stärke $B \pm \Delta B$. Mit dem beschriebenen Verfahren darf die Inhomogenität $\Delta B/B$ bis zu 2% betragen. Entsprechend stark unterscheiden sich die Frequenzen der von den Kernspins abgestrahlten elektromagnetischen Wellen und an Stelle einer scharfen Spektrallinie misst man einen breiten Frequenzbereich (blaue Kurve in Abb. 5). Die Phasenspiegelung ändert nur die Phasen, nicht aber die Frequenz ω der erzeugten elektromagnetischen Wellen. Da die Phasenabweichung immer kleiner als etwa 70° bleibt, verringert sich die Halbwertsbreite der messbaren Spektrallinie, das spektrale Auflösungsvermögen steigt. Das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert sich um mindestens eine Größenordnung. Primäre Ursache ist die erheblich verlängerte Messbarkeit des FID-Signals trotz inhomogenem Magnetfeld. Nur die unvermeidliche T2-Relaxation begrenzt diese Dauer.

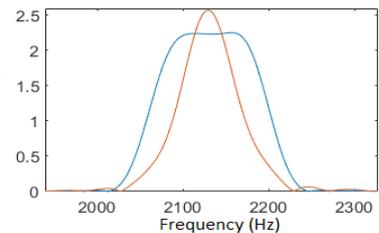


Abbildung 5: Blau: Spektrum des FID-Signals ohne Phasenspiegelung. Rot: Spektrum mit Phasenspiegelung.

Abbildung 6 zeigt, dass die divergierenden Phasen der vielen Einzelsignale zusammen mit den wiederholten Phasenspiegelungen eine Amplitudenmodulation des FID-Signals erzeugen. Unterschreitet die Amplitude einen Mindestwert (beispielsweise den halben Maximalwert), sorgt eine Phasenspiegelung dafür, dass die Amplitude wieder ansteigen. Das lässt sich mehrfach wiederholen, bis das Signal im Rauschen verschwindet.

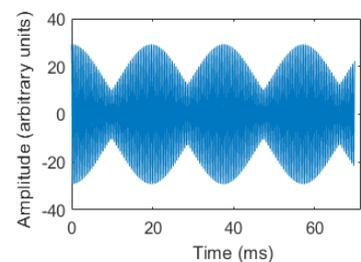


Abbildung 6: FID-Signal bei wiederholter Phasenspiegelung.

Die Zeitspanne Δt , nach der eine Phasenspiegelung erfolgen sollte, hängt ab von der relativen Inhomogenität $\Delta B/B$ des Magnetfeldes B und lässt sich mit folgender empirischer Formel abschätzen:

$$\Delta t \cdot B \cdot \frac{\Delta B}{B} \approx 10^{-8} T \cdot s$$

Dabei wird Δt in Sekunden gemessen und B in Tesla.