

Hyperfeinstruktur-Analyse in der Magnetresonanzspektroskopie: von astrophysikalischen Messungen zu endogenen Biosensoren in menschlichem Gewebe [☆]

Leif Schröder^{1,2,*}

¹ Medizinische Physik in der Radiologie, Deutsches Krebsforschungszentrum, Heidelberg, Germany

² Department of Chemistry, University of California, and Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, USA

Eingegangen am 17. August 2006; akzeptiert am 24. Oktober 2006

Zusammenfassung

Die Hyperfeinwechselwirkung zweier Spins ist ein für atomare Systeme sehr genau untersuchter Effekt. In Magnetresonanz-Versuchen zeigt sich, dass die beobachtbaren Dipolübergänge durch die magnetischen Momente der Konstituenten und die Stärke des externen Magnetfeldes bestimmt werden. Eine Übertragung der entsprechenden Quantenmechanik auf molekular gebundene Kernspins ermöglicht präzise Vorhersagen über NMR-Spektren von Metaboliten im Gewebe des Menschen. Diese bislang in der In-vivo-NMR-Spektroskopie weitgehend vernachlässigte molekulare Hyperfeinstruktur kann insbesondere für eine Untersuchung der intrazellulären Molekuldynamik genutzt werden. In dieser Arbeit wird ein Überblick über das Konzept einer Erweiterung des Breit-Rabi-Formalismus auf gekoppelte Kernspins vorgestellt und am Beispiel der ¹H-NMR-Spektren von Carnosin, Phosphokreatin und Taurin die Immobilisierung verschiedener Metaboliten in anisotropem Gewebe diskutiert. Vergleichende Betrachtungen zwischen atomaren und molekularen Spin-Systemen liefern Aussagen über die biologischen Randbedingungen für direkte Spin-Spin-Wechselwirkungen. Des Weiteren können Einflüsse der Hyperfeinstruktur auf die Linienform der Multipletts indirekt gekoppelter Spins in Systemen höherer Ordnung durch eine genaue Vermessung der quantenmechanischen Parameter vorhergesagt werden. Für den Fall des AMX-Systems von Adenosin-5'-triphosphat werden die Bestimmung der Superposition von Eigenzuständen und deren Anwen-

Hyperfine structure analysis in magnetic resonance spectroscopy: From astrophysical measurements towards endogenous biosensors in human tissue

Abstract

The hyperfine interaction of two spins is a well studied effect in atomic systems. Magnetic resonance experiments demonstrate that the detectable dipole transitions are determined by the magnetic moments of the constituents and the external magnetic field. Transferring the corresponding quantum mechanics to molecular bound nuclear spins allows for precise prediction of NMR spectra obtained from metabolites in human tissue. This molecular hyperfine structure has been neglected so far in in vivo NMR spectroscopy but contains useful information, especially when studying molecular dynamics. This contribution represents a review of the concept of applying the Breit-Rabi formalism to coupled nuclear spins and discusses the immobilization of different metabolites in anisotropic tissue revealed by ¹H NMR spectra of carnosine, phosphocreatine and taurine. Comparison of atomic and molecular spin systems allows for statements on the biological constraints for direct spin-spin interactions. Moreover, the relevance of hyperfine effects on the line shapes of multiplets of indirectly-coupled spin systems with more than two constituents can be predicted by analyzing quantum mechanical parameters. As an example, the superposition

[☆] Philips-Preis für Medizinische Physik 2005 der Deutschen Gesellschaft für Medizinische Physik

* Korrespondenzanschrift: University of California, Department of Chemistry, and Lawrence Berkeley National Laboratory, Materials Sciences Division, D-62 Hildebrand Hall, Berkeley CA 94720, USA. Tel.: +1 510 486 4875; fax: +1 510 486 5744.

E-mail: schroeder@waugh.cchem.berkeley.edu.

zung zur genaueren Quantifizierung von ^{31}P -NMR-Spektren vorgestellt.

Schlüsselwörter: ^1H -NMR, ^{31}P -NMR, In-vivo-Spektroskopie, Breit-Rabi-Gleichung, Hyperfeinstruktur, Molekulardynamik, Muskelgewebe

of eigenstates of the AMX system of adenosine 5'-triphosphate and its application for better quantification of ^{31}P -NMR spectra will be discussed.

Keywords: ^1H -NMR, ^{31}P -NMR, In vivo spectroscopy, Breit-Rabi equation, hyperfine structure, molecular dynamics, muscle tissue

Einleitung

Die Wechselwirkung zweier elementarer magnetischer Momente ist in Form der Hyperfeinstruktur (HFS) von Wasserstoff, Myonium oder Positronium eines der am genauesten untersuchten Probleme der Quantentheorie. In diesem Beitrag soll ein Überblick über die Übertragung der Konzepte der HFS von atomaren auf molekulare Systeme (in Form endogener Metaboliten des menschlichen Gewebes) gegeben werden. Hierbei wird auch dargestellt werden, welche Effekte der HFS an lebendem Gewebe beobachtet werden können und welche experimentellen Voraussetzungen dafür notwendig sind.

Der Begriff HFS wird in diesem Zusammenhang in seiner allgemeineren Bedeutung für die Wechselwirkung zweier Spins, in diesem Fall Kernspins, benutzt und unterscheidet sich damit von der in der ESR gebräuchlichen Bedeutung, die auf die Kopplung von Kern- und Elektronenspin eingeht. Grundlage für eine exakte Beschreibung ist die 1931 für das Wasserstoff-Atom hergeleitete Breit-Rabi-Gleichung [1], die in Verbindung mit den zugehörigen Breit-Rabi-Diagrammen (auch als Zeeman-Diagramme bekannt) viele Eigenschaften dieser atomaren Systeme beim Übergang vom Zeeman- zum Paschen-Back-Effekt wiedergibt [2].

Der Grad des Aufbrechens einer Spin-Spin-Wechselwirkung durch ein äußeres Magnetfeld ist mit verschiedenen quantenmechanischen Effekten verbunden, die auf eine Drehung der Eigenbasis im Hilbert-Raum zurückgeführt werden können [3]. Hierdurch kommt es zu einer unterschiedlich starken Ausprägung der Singulett- und Triplett-Zustände eines 2-Spin-Systems. Dies führt wiederum zu variablen Energiekorrekturen gegenüber den reinen Zeeman-Niveaus und ist auch für die Intensitäten der beobachtbaren Dipol-Übergänge von entscheidender Bedeutung. Prominentes Beispiel für den Extremfall einer nicht aufgebrochenen Kopplung ist der unter Laborbedingungen nur schwer erzwingbare Übergang der 21-cm-Linie des Wasserstoffs [4]. Die Beobachtung der Spontanemission ist dagegen ein Standardverfahren bei radioastronomischen Vermessungen des interstellaren Mediums [5].

Für wachsende Feldstärken koppeln die magnetischen Momente in einer makroskopischen Probe zunehmend an das externe Feld und können in ihrer Gesamtheit als

stimmbarer Resonator aufgefasst werden. Diese Tatsache findet für verschiedene Zwecke Anwendung. Beispielsweise lässt sich durch geeignete Wahl des Magnetfeldes und entsprechende HF-Einstrahlung eine gezielte Mischung von Singulett- und Triplett-Zuständen erzeugen, mit der etwa die Lebensdauer des Positroniums beeinflusst werden kann [2]. Des Weiteren beruht das Prinzip der ^{13}C -Atomuhr auf der selektiven Anregung eines durch das äußere Feld bestimmten HF-Übergangs („clock transition“) [6]. Ausgehend von diesen atomaren Systemen kann die Beschreibung der Wechselwirkung zweier molekular gebundener Kernspins ganz analog ablaufen [7]: Mittels NMR-Spektroskopie werden nach einer Breitband-Anregung alle Eigenmoden detektiert, um dadurch retrospektiv den Resonator vollständig zu charakterisieren. Dies liefert Informationen über die molekulare Hyperfeinstruktur bestimmter Metaboliten, die als endogene Biosensoren für intermolekulare Wechselwirkungen oder Komplex-Bildungen von Interesse sind. Diese Hyperfeinstruktur liefert insbesondere bei In-vivo-Anwendungen verschiedene bislang nicht erreichbare biophysikalische Parameter. In den meisten Fällen wird vereinfachend davon ausgegangen, dass die am Menschen (z. B. an Hirn- oder Muskelgewebe) aufgenommenen NMR-Spektren Bedingungen widerspiegeln, die dem Paschen-Back-Effekt entsprechen. In dieser Arbeit sollen die quantenmechanische Beschreibung und die biophysikalische Interpretation von Kernspin-Systemen jenseits dieser so genannten „X-Näherung“ dargestellt werden. Die enge Analogie zur Betrachtung der atomaren Hyperfeinstruktur weist darüber hinaus auf den besonderen Status hin, den diese molekularen Systeme im quantenmechanischen Gesamtzusammenhang haben.

Breit-Rabi-Gleichung der Wasserstoff-HFS

Die Beschreibung der B_0 -abhängigen Verschiebung der Hyperfeinniveaus für ein Atom mit Kernspin I und Gesamtspin ($F = I + 1/2$, m_F) ist durch die Breit-Rabi-Gleichung

$$E^{\text{HFS}} = -\frac{A}{4} + m_F g_K \mu_K B_0 \pm \frac{\Delta E_0}{2} \sqrt{1 + \frac{4m_F}{2I+1} x + x^2} \quad (1)$$

Download English Version:

<https://daneshyari.com/en/article/1887802>

Download Persian Version:

<https://daneshyari.com/article/1887802>

[Daneshyari.com](https://daneshyari.com)