

# Resonante Ankopplung von Ultraschall an das Kernspinsystem

von  
**Tyler D. Hartman**

Diplomarbeit in Physik

angefertigt am

Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik

vorgelegt der

Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich–Wilhelms–Universität Bonn

im April 2005



Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate als solche kenntlich gemacht habe.

Referent: Prof. Dr. K. Maier  
Koreferent: Prof. Dr. P. David

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Grundlagen der NMR . . . . .	4
2.1.1	Grundlagen des Kernspins . . . . .	4
2.1.2	Zeemanaufspaltung im statischen $B_0$ -Feld . . . . .	4
2.1.3	Boltzmann-Verteilung des Spinsystem . . . . .	5
2.1.4	Das Hochfrequenzfeld ( $B_1$ ) . . . . .	6
2.1.5	Zeitliche Entwicklung der Kernmagnetisierung . . . . .	8
2.1.6	Longitudinale Relaxation . . . . .	9
2.1.7	Transversale Relaxation . . . . .	10
2.1.8	Pulssequenzen zur Messung der Relaxationszeiten . . . . .	11
2.2	Ultraschall und seine Eigenschaften . . . . .	12
2.2.1	Physikalische Eigenschaften des Ultraschalls . . . . .	12
2.2.2	Erzeugung des Ultraschalls . . . . .	13
2.2.3	Ausbreitung des Ultraschalls und seine Wirkung . . . . .	14
2.2.4	Ausbreitung in Festkörpern . . . . .	14
2.2.5	Ausbreitung in Flüssigkeiten . . . . .	15
2.2.6	Ausbreitung in Gasen . . . . .	15
2.3	Nuclear Acoustic Resonance (NAR) . . . . .	16
2.4	Signalverarbeitung . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Aufbau und Methodik</b>	<b>19</b>
3.1	Probenträger . . . . .	19
3.1.1	Schwingkreis . . . . .	19
3.1.2	Totschaltung . . . . .	21
3.1.3	Antenne . . . . .	22
3.1.4	Ultraschallköpfe . . . . .	22
3.1.5	Ankopplung mit dem Ultraschall an das Dipolmoment . . . . .	22
3.2	Magnetfelderzeugung und Homogenisierung . . . . .	23
3.2.1	Der Magnet . . . . .	23
3.2.2	Magnetfelddrift . . . . .	24
3.2.3	Magnetshimmen . . . . .	24
3.3	Steuerung und Datenaufnahme . . . . .	25

3.3.1	Signalverlauf . . . . .	25
3.3.2	Bauelemente . . . . .	27
3.3.3	Pulsfolge . . . . .	27
3.4	Auswertung . . . . .	28
3.4.1	Digitaloszilloskop . . . . .	28
3.4.2	Fouriertransformation und Apodisation . . . . .	28
3.4.3	Das Differenzspektrum . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Experimente und Ergebnisse</b>	<b>30</b>
4.1	Meßbedingungen . . . . .	30
4.2	Magnetfelddriftkorrektur . . . . .	30
4.3	Messungen an Wasser mit US . . . . .	32
4.3.1	Messungen an Wasser mit HF . . . . .	35
4.4	NMR Diffusionsmessung . . . . .	37
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>38</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>40</b>

Meine Frau Marzia,  
ohne sie wäre ich nie so weit gekommen.

# Abstract

NMR ist heutzutage ein vielfältig eingesetztes Werkzeug in der naturwissenschaftlichen Forschung bis hin zum Klinikalltag. Durch die physikalisch begründeten Relaxationszeiten ist diese Methode für Betrachtungen von dynamischen Prozessen in der Bildgebung bisher ungeeignet. Bei Festkörpern kann auf die Relaxationszeiten mit Hilfe von eingestrahlt und resonantem Ultraschall Einfluss genommen werden. Desweiteren werden Messungen an Wasser vorgestellt. Dafür wurde der Ultraschall mit der Larmorfrequenz unter dem Winkel von  $54,7^\circ$  eingestrahlt. Die Ultraschallpulse erzeugen über periodische Druckschwankungen Wechselfelder, vergleichbar mit einem Magnet-Feld, welche mit dem Kernspinensemble wechselwirken.

# Kapitel 1

## Einleitung

Im Jahre 1945 erfolgte fast gleichzeitig der Nachweis der kernmagnetischen Resonanz (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) in Harvard durch E. M. Purcell [1] und in Stanford durch F. Bloch [2]. Seitdem hat sie sich als eine aussagekräftige und weit verbreitete Untersuchungsmethode etabliert, da ihr Spektrum die unmittelbare Umgebung des jeweils untersuchten Kerns widerspiegelt und Rückschlüsse auf die Anordnung und Orientierung der Atome bzw. der Moleküle untereinander liefert.

Die NMR hat mit Erfolg in der Physik, Chemie, Biochemie, Biologie und Medizin Einzug gehalten und wird beispielsweise zur Bestimmung von Festkörpereigenschaften, bei der Strukturanalyse von Molekülen oder zur bildlichen Darstellung von Körpergewebe eingesetzt. Weitere Gründe ihres Erfolges sind die ständigen Verbesserungen am Aufbau der NMR, beispielsweise durch eine höhere Homogenisierung des Hauptmagnetfeldes und durch den Einsatz verbesserter elektronischer Bauelemente. Auch bei den Meßverfahren konnten Fortschritte erzielt werden, zum Beispiel durch Implantation polarisierter Protonen [3].

Um das Auflösungsvermögen und das Signal-zu-Rauschverhältnis (engl.: signal to noise, SNR) weiter zu vergrößern, mittelt man über mehrere aufgenommene NMR-Spektren. Eine Meßgröße der NMR-Spektroskopie ist die Relaxationszeit, das ist die Zeit, die ein Kernspin für die Rückkehr in seinen Gleichgewichtszustand benötigt. Bei jeder Messung muß das System vollständig relaxieren bevor die darauf folgende Messung stattfindet. Nur so können die Meßbedingungen für alle Spektren konstant gehalten werden. Wenn die Relaxationszeit groß ist, führt dies jedoch zu längeren Meßzeiten. Somit stößt das Verfahren an seine Grenzen bei der Untersuchung von dynamischen Prozessen oder bei der Echtzeitdarstellung in der NMR-Tomographie.

In der Chemie, Physik und Medizin wird das Problem umgangen, indem die Kerne durch Zusatz von paramagnetischen Substanzen zu einer schnelleren Relaxation gezwungen werden. Dies wird durch Wechselwirkungen erreicht, die Spinübergänge induzieren und somit zur Relaxation beitragen.

Eine weitere Möglichkeit, solche Wechselwirkungsmechanismen hervorzurufen,



ist die Einstrahlung mit Ultraschall. Der Einsatz von Ultraschall kann unter bestimmten Umständen Relaxationsprozesse beschleunigen und somit zu einer Verkürzung der Relaxationszeit führen. An Festkörpern konnte dies schon gezeigt werden [4, 5].

Das Ziel dieser Diplomarbeit war es, einen Versuchsaufbau zu entwickeln und Messungen an Flüssigkeiten durchzuführen.

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

Zunächst soll das Prinzip der NMR (Nuclear Magnetic Resonance) erklärt werden, danach der Ultraschall, sowie die Verbindung zwischen den beiden. Für eine detaillierte Übersicht über die NMR wird auf die Literatur verwiesen [6, 7, 8].

### 2.1 Grundlagen der NMR

#### 2.1.1 Grundlagen des Kernspins

Die NMR-Spektroskopie beruht auf dem Prinzip, dass Atomkerne einen Kernspin  $\vec{I}$  besitzen, der mit einem magnetischen Dipolmoment  $\vec{\mu}$  verknüpft ist, über das der Kern mit magnetischen Feldern in Wechselwirkung tritt.

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2.1)$$

Dabei sind:

- $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis,
- $\hbar = h/2\pi$ ,
- $h$  das Plancksche Wirkungsquantum

#### 2.1.2 Zeemanaufspaltung im statischen $B_0$ –Feld

Bringt man einen Kernspin  $\vec{I}$  in ein äußeres statisches Magnetfeld  $\vec{B}_0$  ( $\vec{B}_0 = B_0 \cdot \vec{z}$ ), so sind mit den unterschiedlichen Orientierungen von  $\vec{\mu}$  relativ zu  $\vec{B}_0$  auch unterschiedliche Energien verbunden. Für die Energie  $E$  gilt:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z \cdot B_0 \quad (2.2)$$

Beim Übergang zur Quantentheorie ergibt sich daraus wegen der diskreten Struktur der Eigenwerte des Drehimpulsoperators ein äquidistantes Energieeigenwertespektrum  $\vec{E}$  mit der magnetischen Quantenzahl  $m$ :

$$\Delta E = -m\gamma\hbar B_0 \quad \text{mit} \quad -I \leq m \leq I \quad (2.3)$$

Das  $B_0$  -Feld führt zu einer Aufspaltung der zuvor entarteten Zustände in  $(2I+1)$  äquidistante Energieniveaus. Dabei beträgt der Energieunterschied zwischen zwei benachbarten Energieniveaus:

$$E_{m+1} - E_m = \Delta E = \gamma\hbar B_0 \quad (2.4)$$

Bei Übergängen zwischen diesen aufgespalteten Niveaus werden je nach Richtung des Übergangs Energiequanten  $\Delta E = \hbar\omega_L$  aufgenommen oder abgegeben. Dabei ist  $\omega_L$  die Larmor – Frequenz und es gilt:

$$\omega_L = \gamma B_0 \quad (2.5)$$

Diese Übergänge stehen in einem Gleichgewichtszustand, wobei das Verhältnis der Besetzungszahlen der Energieniveaus aus der Boltzmann-Verteilung berechnet werden kann.

### 2.1.3 Boltzmann-Verteilung des Spinsystem

Die Besetzung der aufgespalteten Energieniveaus ist im thermischen Gleichgewicht bei Temperatur  $T$  boltzmann-verteilt. Das Verhältnis der Besetzungszahlen  $N$  zweier benachbarten Energieniveaus ist bestimmt durch:

$$\frac{N_m}{N_{m\pm 1}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (2.6)$$

$k$ : Boltzmann-Konstante

Da der Kernspin  $I$  nur ganz- oder halbzahlig sein kann, ist der einfachste Fall für ein nicht verschwindendes magnetisches Moment durch einen Spin  $I = \frac{1}{2}$  (z. B. ein Proton) gegeben. In diesem Fall reduziert sich das Eigenwertespektrum auf die beiden Werte  $E = \pm\gamma\hbar B_0/2$ . Damit liegen nur zwei Energieniveaus vor mit der Orientierung entweder in Magnetfeldrichtung ( $Spin_{up}$  oder  $Spin_{+1/2}$ ) oder in der Gegenrichtung zum angelegten Hauptmagnetfeld  $B_0$  ( $Spin_{down}$  oder  $Spin_{-1/2}$ ).

Das Verhältnis der Besetzungszahlen  $N_{+1/2}$  (für  $Spin_{+1/2}$ ) und  $N_{-1/2}$  (für  $Spin_{-1/2}$ ) lautet:

$$\frac{N_{-1/2}}{N_{+1/2}} = e^{-\frac{\gamma\hbar B_0}{kT}} \quad (2.7)$$

Aufgrund des Besetzungszahlunterschiedes der beiden Niveaus heben sich die z-Komponenten der magnetischen Momente der einzelnen Spins in der Probe

gegenseitig nicht vollständig auf. Dies kann durch eine resultierende Magnetisierung  $\vec{M}_0$  beschrieben werden.

Diese Vorgänge, die sich quantenmechanisch nur mit einer recht komplexen Störungstheorie berechnen lassen, können vollständig durch das Verhalten eines klassischen magnetischen Kreisels erklärt werden.

Dabei bilden sich keine Komponenten der Magnetisierung  $M_x$  und  $M_y$  in der  $xy$  - Ebene, da die Phasen der einzelnen Dipol-Präzessionen statistisch gleichmäßig verteilt sind und ihre Summe Null ergibt, wie die folgende Abbildung zeigt:

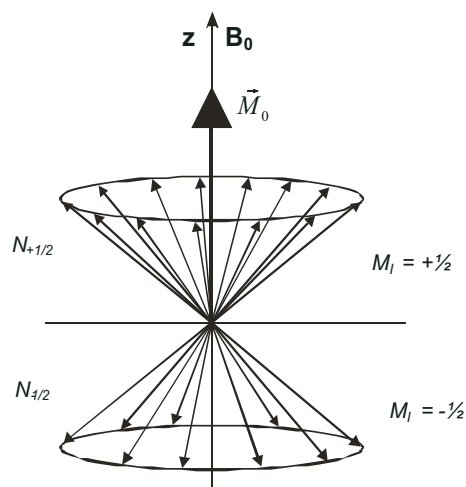


Abbildung 2.1: Die Komponenten von  $\vec{\mu}$  in der  $x$ - $y$  Ebene heben sich gegenseitig auf und es bleibt nur die  $M_z$  Komponente, welche die Gesamtmagnetisierung  $\vec{M}_0$  darstellt. [5]

#### 2.1.4 Das Hochfrequenzfeld ( $B_1$ )

Die Boltzmann - Verteilung zeigt, dass das Besetzungsverhältnis und damit der Magnetisierungsvektor  $\vec{M}_0$  mit der Temperatur oder dem  $B_0$  -Feld verändert werden kann.

Eine klassische Behandlung von  $\vec{M}_0$  liefert ein anschauliches Bild der Wirkung eines Hochfrequenzfeldes (HF)  $B_1$ , das senkrecht zu  $B_0$  steht und das die durch  $B_0$  festgelegte Larmorfrequenz besitzt.

In einem Koordinatensystem  $(x', y', z')$ , das mit der Larmorfrequenz um die Achse des Hauptmagnetfeldes  $B_0$  rotiert, steht die Richtung von  $B_1$  fest, z.B.  $x'$ . Mit  $B$  als Summe von  $B_0$  und  $B_1$  und der Frequenz des HF-Feld ergibt sich

die Bewegungsgleichung:

$$\left( \frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{rot} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}) + (\vec{M} \times \vec{\omega}) = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_{eff}) \quad (2.8)$$

mit  $\vec{B}_{eff} = \vec{B} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$ .

Diese Gleichung entspricht einer Präzessionsgleichung für ein statisches Magnetfeld. Die Folge ist demnach ebenfalls eine Präzession um die Magnetfeldachse, allerdings um  $B_{eff}$  (siehe Abb.2.2). Dieses Feld kann man auch beschreiben mit:

$$\vec{B}_{eff} = \left( B_0 - \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \vec{e}_{z'} + B_1 \vec{e}_{x'} \quad (2.9)$$

mit den Einheitsvektoren  $e_{z'} = e_z$  und  $e_{x'}$  des rotierenden Bezugssystems. Stimmt die Frequenz  $\omega$  des HF Feldes mit der Larmorfrequenz  $\omega_L = \gamma B_0$  überein, wird der erste Term 0 und  $B_{eff}$  zeigt in die Richtung von  $B_1$ . Daraus resultiert eine Präzession der Magnetisierung um  $B_1$ . Durch die Präzession

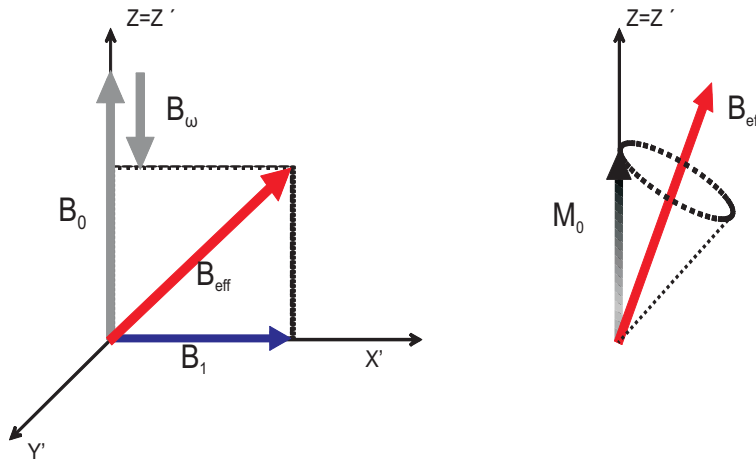


Abbildung 2.2: In einem rotierenden Bezugssystem  $(x',y',z')$  erzeugt ein HF Feld  $B_1$  mit der Frequenz  $\omega$  ein effektives Magnetfeld  $B_{eff}$  (links), um das die Magnetisierung präzidiert (rechts).

um  $B_1$  wird die z-Komponente der Magnetisierung beeinflusst. Die Dauer und die Amplitude der Einstrahlung von  $B_1$  bestimmen dabei den Winkel, um den die Magnetisierung gedreht wird. Zum Beispiel wird bei einem sog.  $90^\circ$  Puls ein HF Feld eingestrahlt, bis die Magnetisierung in Richtung  $y'$  zeigt (siehe Abb. 2.2).

Damit hat man einen Nicht-Gleichgewichtszustand erzeugt, dessen Relaxation zum Boltzmann-Gleichgewicht mittels der Puls-NMR beobachtet wird. Dies wird als freier Induktionszerfall (engl.: Free Induction Decay, „FID“) bezeichnet (siehe Abb. 2.3). Im FID können unterschiedliche Frequenzen enthalten sein, die alle gleichzeitig beobachtet werden können. Hier liegt auch der große

Vorteil der Puls-NMR gegenüber continuous-wave Verfahren, bei denen die HF dauerhaft eingestrahlt und die Absorption beobachtet wird. Hierbei wird die HF langsam durch den zu beobachtenden Bereich gefahren und unterschiedliche Frequenzen werden nacheinander beobachtet.

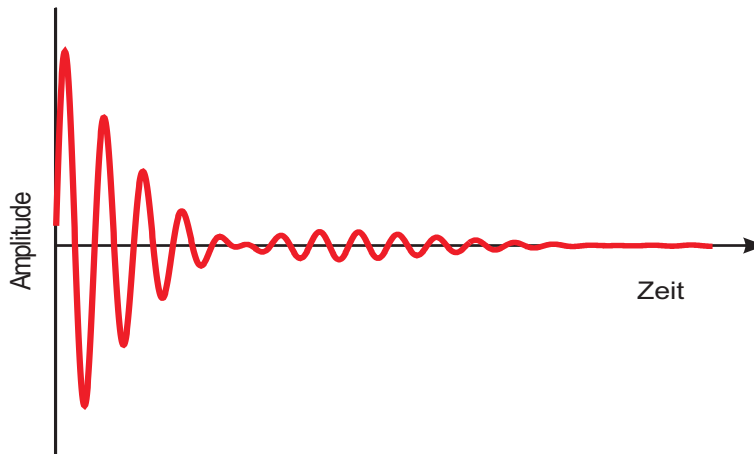


Abbildung 2.3: Die Relaxation der präzedierenden Magnetisierung, der FID wird meist als Projektion auf eine Ebene dargestellt. Diese Ebene wird vom Hauptmagnetfeld  $B_0$  und von der Achse der Schwingkreisspule, die als HF Sende- und Empfangsantenne dient, aufgespannt. Hier sind zwei ähnliche Frequenzen in einem FID dargestellt.

### 2.1.5 Zeitliche Entwicklung der Kernmagnetisierung

Nachdem das  $B_1$ -Feld ausgeschaltet wird, steht die Magnetisierung nur unter dem Einfluß des Hauptfeldes  $B_0$ . Die Bewegungsgleichung lautet dann nach Bloch:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_0) \quad (2.10)$$

Nach dieser Anregung relaxiert die Magnetisierung wieder in ihre Ausgangslage. Dabei treten verschiedene Relaxationsmechanismen auf, die für den Übergang des Systems in seinen alten Gleichgewichtszustand sorgen. Die dafür benötigte Zeit wird Relaxationszeit genannt.

Um die Bewegungsgleichung der Magnetisierung genauer zu beschreiben, muß man in der Bewegungsgleichung die Maxwell'sche Relaxationsgleichung [9] berücksichtigen. Dann lauten die vervollständigten Bloch'schen Gleichungen:

$$\frac{d\vec{M}_{x,y}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_0)_{x,y} - \frac{1}{T_2} M_{x,y} \quad (2.11)$$

Sowie

$$\frac{d\vec{M}_z}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_0)_z - \frac{1}{T_1}(M_z - M_0) \quad (2.12)$$

Dabei wird die Magnetisierung zu einer beliebigen Zeit durch zwei Komponenten beschrieben: die z-Komponente  $M_z$  beschreibt die longitudinale Magnetisierung und die x,y-Komponente  $M_{x,y}$  beschreibt die Quermagnetisierung. In diesem Fall sind zwei Relaxationszeiten zu unterscheiden:  $T_1$  ist die benötigte Zeit für den Wiederaufbau von  $M_z$  (longitudinale Relaxationszeit oder Spin-Gitter-Relaxation) und  $T_2$  die Zeit für den Zerfall von  $M_{x,y}$  (transversale Relaxationszeit oder Spin-Spin-Relaxation) Diese zwei Relaxationsarten werden durch verschiedene Mechanismen hervorgerufen.

## 2.1.6 Longitudinale Relaxation

### Spin–Gitter–Relaxation $T_1$

Sie wird auch longitudinale Relaxation genannt und bezeichnet die Rückkehr des Spinsystems in den Gleichgewichtszustand. Dieser Vorgang ist ein reiner Enthalpie-Effekt, denn die nach der Einstrahlung des HF-Feldes  $B_1$  vom System aufgenommene Energie wird an die Umgebung, das Gitter,<sup>1</sup> abgegeben. Dies geschieht durch verschiedene Wechselwirkungsmechanismen der Kernspins sowohl mit magnetischen Momenten, als auch mit elektrischen Ladungen von Atomen und Molekülen.

Die Mechanismen, die in dieser Arbeit berücksichtigt werden, sind magnetische Dipol-Dipol- und elektrische Quadrupol-Wechselwirkungen. Diese liefern unter bestimmten Bedingungen einen erheblichen Beitrag zur longitudinalen Relaxation.

### Dipol-Wechselwirkungen

Die dipolare Relaxation wird durch Wechselwirkungen zwischen den Kernmomenten verursacht. Das Magnetfeld am Ort eines beliebigen Kernspins setzt sich aufgrund dieser Wechselwirkungen aus der Vektorsumme des statischen Magnetfeldes  $B_0$  und dem gleichzeitig auftretenden lokalen Magnetfeld  $B_{lok}$  zusammen.  $B_{lok}$  wird durch die Nachbarkerne dieses Kernspins generiert. Dieses lokale Magnetfeld variiert von Ort zu Ort und ist außerdem winkelabhängig [10].

$$B_{lok} = \frac{\mu_i}{r_{ij}^3} 3 \cos^2(\theta - 1) \quad (2.13)$$

Dabei ist  $\mu_i$  das magnetische Moment des Kerns i,  $r_{ij}$  der Abstand zu einem beliebigen Atomkern j und  $\theta$  der Winkel zwischen der Achse, die beide Kerne

---

<sup>1</sup>Der Begriff Gitter beschreibt hier die Summe aller Freiheitsgrade des Systems außer den Spinfreiheitsgraden.

verbindet und der  $B_0$ -Feld-Richtung.

Thermische Schwingungen und Diffusion der Kerne haben eine ständige Änderung (Fluktuation) des lokalen Feldes  $B_{lok}$  zur Folge. Bei schnellen Fluktuation werden hochfrequente lokale Magnetfelder erzeugt, die bei der Larmorfrequenz Kernübergänge induzieren können und somit zur Relaxation des Systems führen [11].

### Quadrupol-Wechselwirkungen

Die Quadrupol-Wechselwirkung kommt nur bei Kernen mit einem Kernspin  $I > \frac{1}{2}$  vor. Die Ladungsverteilung bei solchen Kernen ist nicht kugelsymmetrisch, was zu einem elektrischen Quadrupolmoment  $Q$  führt.

In diesem Fall verläuft der Relaxationsmechanismus nicht über eine Änderung des Magnetfeldes, sondern über die Wechselwirkung des Quadrupolmomentes mit den aufgrund der Kernbewegungen fluktuierenden elektrischen Feldgradienten  $\nabla E$ . Diese Gradienten werden von den umgebenden elektrischen Ladungen am Kernort erzeugt.

Die Quadrupolwechselwirkungsenergie  $E_Q$  ist zwischen einem Kern und einem Ion mit der Ladung  $e$  sowie dem Abstand  $r$  proportional zu  $e^2 Q / r^3$ . Im Gegensatz dazu ist die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei gleich großen Kerndipolen mit dem Dipolmoment  $m$  proportional zu  $\mu^2 / r^3$ . Das Verhältnis dieser beiden Energien ist annähernd gleich  $e^2 Q / \mu^2$  und liegt im allgemeinen zwischen 10 und  $10^3$ . Somit überwiegt die Quadrupol-Wechselwirkung meist gegenüber der Dipolwechselwirkung [4].

## 2.1.7 Transversale Relaxation

### Spin-Spin-Relaxation $T_2$

Für den Zerfall der Quermagnetisierung, die transversale Relaxation, sind die Wechselwirkungen der individuellen Spins untereinander verantwortlich.

Jeder Übergang eines Kerns zu einem anderen Energiezustand ändert das lokale Feld an benachbarten Kernen. Damit wird ein Übergang in der entgegengesetzten Richtung angeregt (Spin-Flip-Flop) [12], was jedoch keine Änderung des Besetzungszustands der Niveaus hervorruft. Daher wird dieser Prozeß insgesamt nicht mit einer Energieänderung begleitet, es handelt sich lediglich um eine Auffächerung der Spins in der transversalen Ebene.

Durch diesen rein entropischen Prozeß geht die Phasenkohärenz, die nach Anlegen des  $B_1$ -Magnetfeldes hergestellt wurde, wieder verloren. Inhomogenitäten des statischen Magnetfeldes  $B_0$  verursachen Unterschiede in der Larmorfrequenz der einzelnen Spins, die dann mit unterschiedlichen Winkelgeschwindigkeiten präzedieren. Dadurch geht ebenfalls die Phasenkohärenz verloren. Die Spin-Spin-Relaxation ist bei Festkörpern sehr ausgeprägt. Bei Flüssigkeiten dagegen werden die Feldinhomogenitäten durch freie und schnelle Bewegungen der Kerne ausgemittelt.





Abbildung 2.4: Spin – Spin – Relaxation aufgrund von Feldinhomogenitäten. A) Magnetisierung direkt nach dem  $90^\circ$  - Puls B) Die Spins laufen aufgrund ihrer unterschiedlichen Winkelgeschwindigkeit nicht mehr kohärent. C) Hier ist keine Quermagnetisierung mehr vorhanden, es liegt eine totale Spinauffächerung vor.

Insgesamt setzt sich die transversale Relaxation  $T_2^*$  aus zwei Komponenten zusammen: aus der Relaxation durch Spindiffusion  $T_2$  und aus der durch Feldinhomogenität verursachten Relaxation  $T_2'$ .

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2'} \quad (2.14)$$

### 2.1.8 Pulssequenzen zur Messung der Relaxationszeiten

Durch die Kombination von  $90^\circ$ - und  $180^\circ$ -Pulsen zu einer NMR-Pulssequenz können die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  bestimmt werden.

#### 90°-Puls

Nach einem  $90^\circ$ -Puls wird die Längsmagnetisierung in Quermagnetisierung umgewandelt und beginnt um die Grundfeldrichtung zu präzedieren und zu relaxieren. Diese Präzession induziert eine Wechselfrequenz in einer Meßspule. Dieses Signal zeigt mit Zunahme der Zeit eine abfallende Amplitude, die als FID (Free Induction Decay) bezeichnet wird (Abb. 2.3).

#### Spin-Echos

In Abschn. 2.1.7 wurde beschrieben, wie die Spin-Spin-Wechselwirkung zum Zerfall der Quermagnetisierung mit der Zeitkonstanten  $T_2$  führt. Das FID-Signal nach einer  $90^\circ$ -HF-Anregung klingt meistens schneller ab (mit  $T_2^*$ ), da jedes Spin-Ensemble in einem etwas unterschiedlichen Magnetfeld liegt und die Spin-Ensembles daher aus der Phase geraten. Diese Dephasierung der Spin-Ensembles läßt sich nun mit einem Trick rückgängig machen: Wird nach einem  $90^\circ$ -Puls und dem Abklingen des FID zur Zeit  $t$  ein  $180^\circ$ -Puls eingestrahlt, dann kommt es nach einer Zeit  $2^*t$  zu einer „Rephasierung“ und damit zu einem Signal in der Antenne (Abb. 3.7), welches man Spin-Echo nennt [13]. Die Länge des Echos wird durch  $T_2^*$  und seine Amplitude durch  $T_2$  bestimmt.

## 2.2 Ultraschall und seine Eigenschaften

Mit Ultraschall „US“ bezeichnet man mechanische Schwingungen, deren Frequenzen zwischen 20 kHz und 1 GHz liegen. Diese mechanischen Schwingungen (Schallwellen) entstehen, wenn Massenelemente wie Atome und Moleküle eines elastischen Mediums durch eine äußere mechanische Einwirkung aus ihrer Ruhelage bewegt werden.

Durch ihre inneren Elastizitäts- und Trägheitskräfte schwingen sie um ihre Ruhelage und geben diese Störungen an ihre Umgebung weiter, die sich dann in der Materie wellenförmig fortpflanzen. Bei einer longitudinalen Welle treten periodische Dichteänderung in der durchschallten Materie auf.

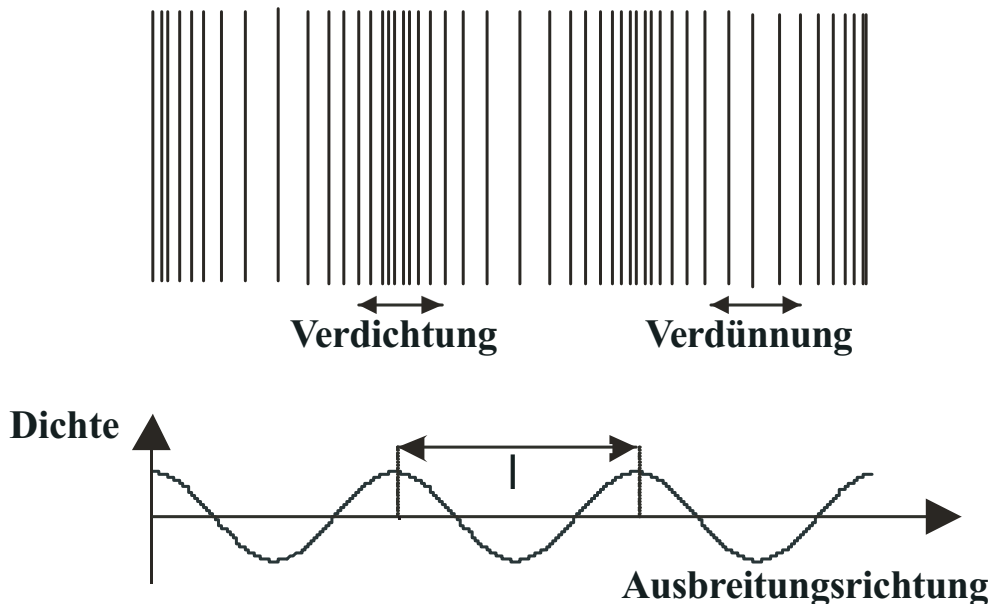


Abbildung 2.5: Fortpflanzung der Schallwellen in einem elastischen Medium (Longitudinalwelle). In dem Medium treten periodische Dichteänderung auf, die hohen bzw. niedrigen lokalen Drücken entsprechen [14].

### 2.2.1 Physikalische Eigenschaften des Ultraschalls

Die Ultraschallwellen zeigen eine Reihe von physikalischen Eigenschaften, die schon aus der allgemeinen Wellenmechanik bekannt sind: sie werden an Grenzflächen zwischen Medien reflektiert und gebrochen, sie interferieren miteinander und werden von der Materie bei ihrer Ausbreitung absorbiert.

Durch seinen Wellenaspekt unterliegt der Ultraschall der Wellengleichung [15] und ist somit mit einer Frequenz  $\nu$  und einer Wellenlänge  $\lambda$  verknüpft. Diese sind mit der Schallgeschwindigkeit  $v_s$ , mit der sich der Schall ausbreitet, durch

die folgende Beziehung verknüpft:

$$\nu \cdot \lambda = v_s \quad (2.15)$$

Als propagierende physikalische Größen sind z. B. relative Dichteschwankung und der Schalldruck zu nennen.

Die Dichteschwankung ist das Verhältnis der Dichteänderung mit der Dichte in der Ruhephase des Mediums:  $\delta\rho/\rho_0$ .

Der Schalldruck ist gegeben durch:

$$P = Z \cdot (v_s \cdot \delta\rho/\rho_0) \quad \text{mit} \quad Z = v_s \cdot \rho_0 \quad (2.16)$$

Dabei ist Z die Schallimpedanz (Wellenwiderstand), die die Dämpfung der im Medium laufenden Schallwellen beschreibt.

Bei der Ausbreitung der Schallwellen in der Materie verringert sich ihre Intensität bzw. ihre Amplitude aufgrund von Dämpfung. Dadurch wird die Schallenergie allmählich in Wärme umgewandelt.

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (2.17)$$

$\alpha$  ist dabei der Dämpfungskoeffizient und  $x$  ist die im Medium zurückgelegte Strecke.

Bei Flüssigkeiten setzt sich der Koeffizient  $\alpha$  nur aus zwei Teilen zusammen: Der erste Teil beschreibt die Schallabsorption durch die innere Reibung zwischen Atomen und der zweite Teil die Schallabsorption durch die Wärmeleitfähigkeit des Mediums. Bei Festkörpern kommen weitere Verluste dazu, die die Dämpfung noch verstärken [16, 15].

### 2.2.2 Erzeugung des Ultraschalls

Zur Erzeugung des Ultraschalls nutzt man den piezoelektrische Effekt aus, für dessen Entstehung eine Asymmetrie im Kristallaufbau verantwortlich ist.

Deformiert man bestimmte aus Ionen aufgebaute Kristalle, z.B. Turmalin oder Quarz, so verschieben sich die Ladungen im Innern des Kristalls und man kann eine Aufladung der Fläche beobachten [17].

Legt man an eine piezoelektrische Quarzplatte ein elektrisches Wechselfeld an, so dass die Feldrichtung mit der Richtung der piezoelektrischen Achse zusammenfällt, wird der Quarz in der einen Phase des Wechselfeldes komprimiert und in der darauf folgenden Phase um den gleichen Betrag dilatiert. Er wird also im Takt der Wechselfrequenz zu elastischen Schwingungen angeregt. Stimmen elektrische Frequenz und mechanische Eigenfrequenz der Platte überein, so erreicht die Amplitude ein Maximum und man spricht von einer Resonanz. Der piezoelektrische Effekt ist umkehrbar. Somit sind mechanische Wechselbewegungen in elektrische Spannung umwandelbar. Sie dienen dann dem Nachweis von Ultraschall.

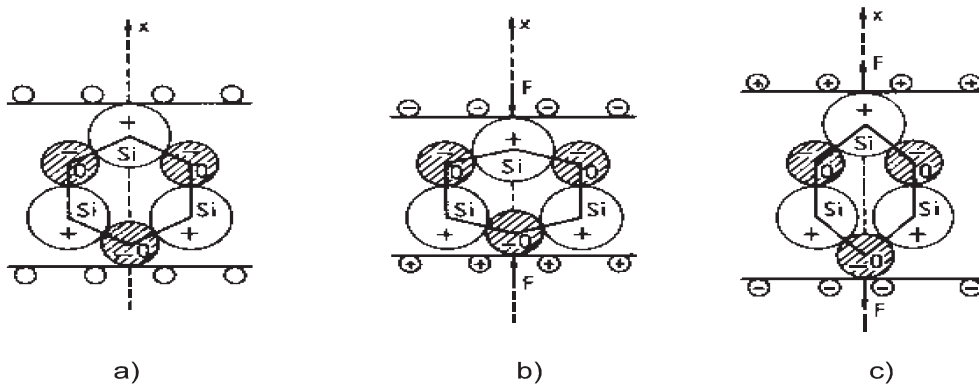


Abbildung 2.6: Der piezoelektrische Effekt bei Quarz. a) Quarz im Ruhezustand, b) unter Kompression und c) unter Dilatation [18].

### 2.2.3 Ausbreitung des Ultraschalls und seine Wirkung

Im Gegensatz zur Ausbreitung elektromagnetischer Wellen ist die Ausbreitung von Schallwellen stets mit dem Vorhandensein von Materie verbunden. Dabei hängt die Schallausbreitung vom durchlaufenen Medium ab.

Hier werden drei Arten von Medien unterschieden: Festkörper, Flüssigkeiten und Gase.

### 2.2.4 Ausbreitung in Festkörpern

In Festkörpern sind die Atome im Gitter elastisch aneinander gebunden. Daher führt die Bewegung (durch eine äußere Störung) eines einzelnen Atoms in der ruhenden Umgebung dazu, dass alle benachbarten Gitteratome ebenfalls in Bewegung versetzt werden. Da die zwischen Gitteratomen wirkenden Bindungskräfte nicht alle identisch sind, werden die einzelnen Atome nach einer Verschiebung nicht in die entgegengesetzte Richtung zurückkehren müssen. Dies verursacht neben den Bewegungen entlang der Störungsrichtung auch transversale Bewegungen. So können sich verschiedene Arten von Wellen im Festkörper ausbreiten.

Die Gitterschwingungen werden in Form von ebenen Wellen beschrieben, die mit verschiedenen Geschwindigkeiten durch den Festkörper wandern. Für eine genauere Darstellung dieser Prozesse werden die Gitteratome zu einem System ungekoppelter harmonischer Oszillatoren zusammengefasst. Die Lösungen ihrer Bewegungsgleichungen führen zu einem äquidistanten und diskreten Energiespektrum und somit zur Quantelung der Schwingungsenergie. Der Übergang zwischen diesen Niveaus erfolgt durch Phononenaustausch, wobei Phononen vernichtet oder erzeugt werden.

Dabei können die Phononen in ihrer Umgebung mit Elektronen, Kernspins und anderen Phononen unter bestimmten Bedingungen in Wechselwirkung treten. Zur näheren Betrachtung der Kopplung zwischen Phononen und Kernspins,

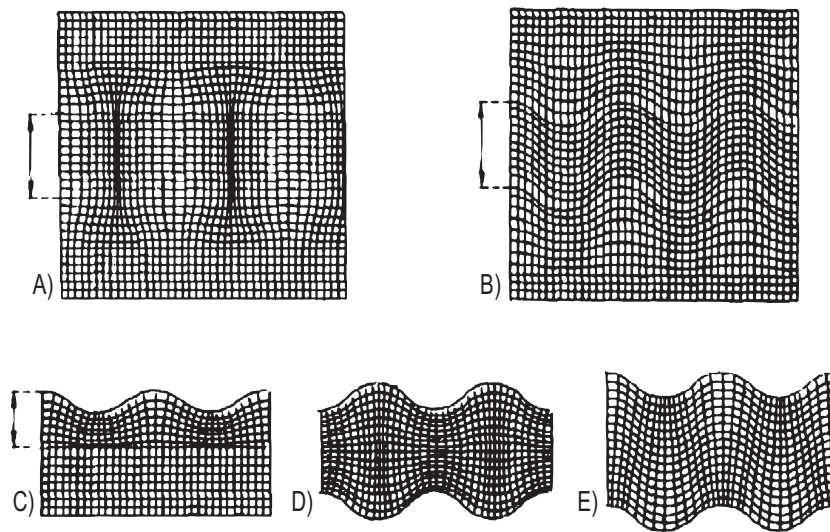


Abbildung 2.7: Die Schallwellen breiten sich in Materie periodisch aus. Die Teilchen der Materie geben ihren Impuls an benachbarte Teilchen in der Ausbreitungsrichtung weiter. A) Longitudinalwelle, B) Transversalwelle, C) Oberflächenwelle, D) Kompressionswelle im Stab (oder symmetrische Plattenwelle) und E) Biegewelle im Stab (oder Biegewelle einer Platte, asymmetrische Plattenwelle) [19].

durch die der Ultraschall Einfluß auf die NMR-Relaxation hat siehe Sameh [5].

### 2.2.5 Ausbreitung in Flüssigkeiten

In Flüssigkeiten können sich die Schallwellen nur in Form von longitudinalen Wellen ausbreiten, da hier die zur Weiterleitung von Querbewegungen notwendigen Scherkräfte fehlen. Somit kann ein Teilchen seinen Impuls nur an die in der Wellenausbreitungsrichtung liegenden Nachbarn weiter vermitteln (Abb. 2.5).

### 2.2.6 Ausbreitung in Gasen

Wie in Flüssigkeiten können sich US-Wellen in Gasen nur in Form von longitudinalen Wellen ausbreiten.

## 2.3 Nuclear Acoustic Resonance (NAR)

Eine weitere Ergänzung zu den konventionellen NMR-Verfahren ist die akustische Resonanz (engl. Nuclear Acoustic Resonance NAR). Sie wurde 1952 von Kastler und Al'tšuler vorgeschlagen und beruht auf der Induktion von Resonanzübergängen in Festkörpern durch Modulation des Wechselwirkungsmechanismus zwischen Spinsystem und Gitter mittels von außen eingestrahlten akustischen Wellen entsprechender Frequenz. Kastler erwartete, dass sich die Amplitude des bei einer Frequenz  $\nu_0$  beobachteten Kernresonanzsignals bei gleichzeitiger Einstrahlung von US mit der gleichen Frequenz  $\nu_0$  reduzieren müßte. Die akustischen Phononen, die mit den Kernspins in Wechselwirkung stehen, bewirken einen Ausgleich der Besetzungszahlen der Kernspinniveaus und damit ein Abnehmen, bzw. vollständiges Verschwinden des beobachteten Kernresonanzsignals. Die Kopplung der elastischen Wellen kann nach Kastler durch die periodische Modulation der inneren magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder der inneren elektrischen Feldgradienten, die mit dem elektrischen Kernquadrupolmoment in Wechselwirkung stehen, vonstatten gehen. Solche Experimente heißen akustische Sättigungsexperimente. Al'tšuler sagte, im Gegensatz zu Kastler, die direkte Beobachtung der Kopplung der elastischen Wellen mit dem Kernspinsystem durch ein resonanzabhängiges Anwachsen der Dämpfung der akustischen Wellen voraus. Diese Art Messung wird als Resonanzabsorptions-NAR bezeichnet [4].

Im Abschnitt 2.1.6 wurde gezeigt, dass die Kernspinrelaxation hauptsächlich durch magnetische Dipol- und elektrische Quadrupol-Wechselwirkungen verursacht wird.

Diese Wechselwirkungen entstehen durch entsprechende Fluktuationen der erzeugten Magnetfelder bzw. der elektrischen Feldgradienten am Kernort, die ihrerseits durch Modulation der Kernabstände entstehen. Diese Modulation (besondere Fluktuationen) läßt sich von außen beeinflussen. Somit wird die Wahrscheinlichkeit der oben genannten Wechselwirkungen erhöht.

Ein Anwendungsbeispiel stellt der kubische Kristall dar. Hier verschwindet der statische elektrische Feldgradient am Kernort durch die Symmetrie des Gitters und somit findet keine Quadrupol-Wechselwirkung statt. Durch Beschallung werden zeitveränderliche Verzerrungen des Gitters erzeugt. Hieraus resultieren zeitveränderliche elektrische Feldgradienten mit axialer Symmetrie längs der Ausbreitungsrichtung. Wenn die Ultraschallfrequenz mit der Kernresonanzfrequenz  $\omega_L$  oder einer Harmonischen ( $2\omega_L$ ) übereinstimmt, koppeln die fluktuierenden Feldgradienten maximal an das elektrische Kernquadrupolmoment. So können Kernresonanzübergänge zwischen den Zeeman-Niveaus induziert werden. Zum Nachweis dieses Effektes wurden Experimente in den 60er Jahren an verschiedenen Systemen (Alkalihalogenidkristalle:  $NaClO_3$  [20],  $NaCl$  [21]) erfolgreich durchgeführt [4].

In Flüssigkeiten sind Atome und Moleküle aufgrund der fehlenden Gitterstruktur frei beweglich, es treten dabei Translationen, Rotationen und Schwingun-

gen auf. Dadurch kommt es zur Kompensation der elektrischen Wechselwirkungskräfte, sie mitteln sich zu Null.

Durch Ultraschalleinsatz wird versucht, die Kernabstände so zu modulieren, dass interne HF-Felder generiert werden, die Kernübergänge induzieren und somit zu einer schnelleren Relaxation führen können.

In der folgenden Abbildung wird der zeitliche Verlauf der HF- und Schallpulse dargestellt.

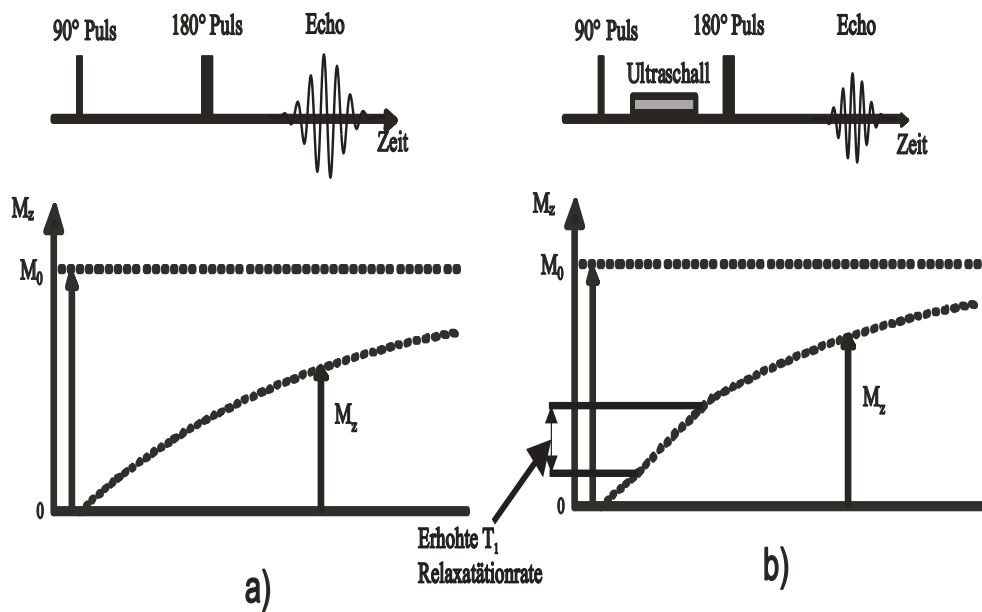


Abbildung 2.8: Vergleich der Relaxationszeit  $T_1$  a) ohne und b) mit Ultraschalleinsatz. Durch die Differenzbildung der Signale kann der Einfluß des Schalls detektiert werden.

## 2.4 Signalverarbeitung

Die Fouriertransformierte von einem Rechteckpuls mit einer Dauer  $T$  ist eine  $\text{Sinc}(\nu)$ -Funktion (Eq. 2.18, Abb. 2.9) die eine Frequenzbreite  $\Delta\nu = \frac{2}{T}$  zwischen den ersten Nulldurchgängen links und rechts vom Maximum hat. Ein  $\text{Sinus}(t)$ , der im Zeit-Raum mit einer Rechteckfunktion multipliziert wird ergibt eine Deltafunktion der im Frequenz-Raum mit einer  $\text{Sinc}(\nu)$  Funktion gefaltet wird [22].

$$\text{Sinc}(\nu) = \frac{\text{Sin}(\pi\nu T)}{\pi\nu T} \quad (2.18)$$

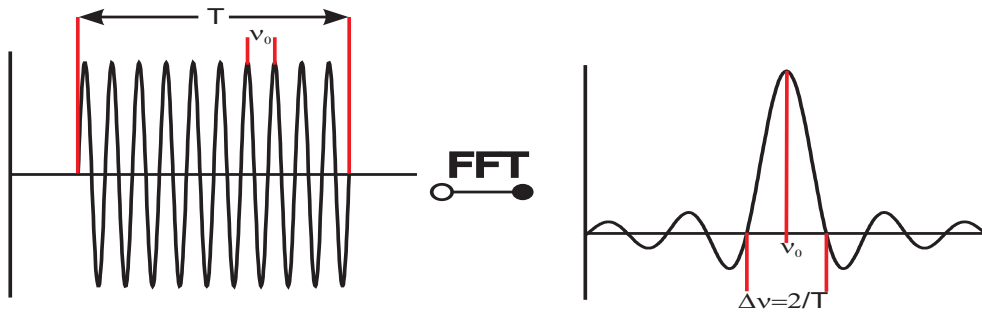


Abbildung 2.9: Fouriertransformierte von einem  $\text{Sinus}(t)$ -Puls mit Dauer  $T$  (links) ergibt eine  $\text{Sinc}(\nu)$ -Funktion (rechts).



# Kapitel 3

## Aufbau und Methodik

In diesem Gesamtaufbau lassen sich vier Teile unterscheiden, deren Eigenschaften und Funktionsweisen nacheinander erläutert werden.

### 3.1 Probenträger

Der Probenträger (Abb.3.1) wurde zur Halterung des Schwingkreises, der Totschaltung, der Antenne und der Ultraschallköpfe sowie zur Verbindung mit der Meß- und Auswerteeinheit gebaut. In den nachfolgenden Absätzen werden die einzelnen Bauteile genauer beschrieben. Da die Anwesenheit von ferromagnetischen Metallen in der Nähe der Probe die Magnetfeldhomogenität zerstört und damit Messungen nahezu unmöglich macht, wurden die zur Halterung notwendigen Bauelemente aus Teflon, Kupfer, Silber und Messing angefertigt. Diese sind nicht magnetisch und haben somit keinen Einfluß auf das Magnetfeld. Metallbauteile in der Nähe des Schwingkreises dämpfen die Resonanzkurve durch induzierte Wirbelströme. Daher wurde in der unmittelbaren Umgebung nur Teflon als Baumaterial eingesetzt.

#### 3.1.1 Schwingkreis

Hauptbestandteil der Meßelektronik war der Schwingkreis, dessen elektrische Anordnung aus einer Spule und drei Kondensatoren C1 bis C3 (Abb.3.1) bestand. Die Spule wurde aus einem 1,2 mm Silberdraht angefertigt, der mit einem Durchmesser von 23 mm gewickelt wurde. Die Spule war 29 mm lang und hatte 10 Wicklungen.

Da die Resonanzfrequenz der Schallköpfe durch die Konstruktion festgelegt ist, mußte der Schwingkreis abstimmbar ausgelegt werden.

Der verlustarme Glimmer-Kondensator C1 (100 pF) wurde parallel zur Spule montiert und stellt die Hauptkapazität des Schwingkreises dar. Der Trimmkondensator C2 sollte zu ihrer Abstimmung dienen. Die Resonanzfrequenz einer

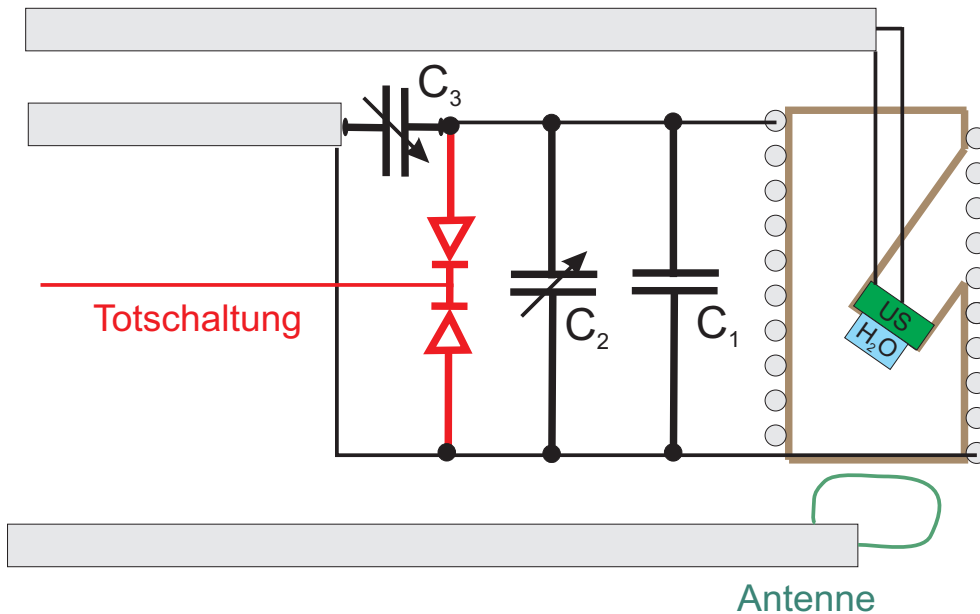


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Probenhalterung mit HF-Schwingkreis, Totschaltung, US und Antenne

solcher Anordnung (Abb.3.1) ist

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad \text{mit} \quad C = (C_1 + C_2) \quad (3.1)$$

und ihre Güte, die ein Maß für die auftretenden Verluste ist, wird definiert als:

$$Q = \frac{\omega L}{R} \quad \text{mit} \quad \omega = \sqrt{\frac{1}{LC}} \quad \Rightarrow \quad Q = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}} \quad (3.2)$$

wobei R den inneren Ohmschen Widerstand der Spule, L die Induktivität und C die Kapazität darstellt. Durch Einstellen der Kapazität  $C_2$  bringt man den Schwingkreis auf die gewünschte Resonanzfrequenz. Neben einer hohen Güte soll auch eine möglichst große Bandbreite gewährleistet sein, damit der Schwingkreis auch in der Umgebung der Larmorfrequenz sensitiv bleibt.

Die in Serie angebrachte Kapazität  $C_3$  (ca. 10 pF) soll zur Ankopplung an den Sende- bzw. Empfangszweig dienen. Durch ihre Variation wird die Schwingkreisimpedanz möglichst gut an die Impedanz der Anschlußleitungen (Koaxialkabel RG58), die  $50\Omega$  beträgt, angepaßt. Dadurch werden Verluste durch Reflexion minimiert.

Einmal abgestimmt, angepaßt und mit entsprechenden HF-Einstrahlung erzeugt die Spule ein magnetisches Wechselfeld zur Anregung der Probenkernspins. Danach empfängt die Spule das Kernresonanzsignal, das durch die Präzession der Quermagnetisierung eine Wechselspannung induziert.

### 3.1.2 Totschaltung

Um ein elektrisches Übersprechen von den US-Kopf-Zuleitungen auf den Schwingkreis zu vermeiden, wurde eine „Totschaltung“ (Abb.3.2) gebaut. Aufgabe dieser Totschaltung war es, während der US-Einstrahlung den Schwingkreis zu erden, und während der Signalaufnahme den Schwingkreis möglichst wenig zu stören. Um die  $\pm 12V$  zu liefern wurde ein Operationsverstärker mit einem TTL-logic-Puls gegen  $\pm\infty$  (dh. die Versorgungsspannung) geschaltet.

Die Totschaltung war sehr wichtig für die Messung, da der Ultraschall über eine sehr lange Zeit eingestrahlt wurde ( $\sim 50$  ms). Während dieser Zeit wäre der Schwingkreis aufgrund einer nicht idealen Abschirmung durch Übersprechen der Hochfrequenz vom Ultraschallkopf ohne Totschaltung angeregt worden. Die Intensität dieser aufgenommenen Hochfrequenz wäre zwar klein, aber die Zeit ihrer Einstrahlung wäre so groß, dass sie einen Effekt vergleichbarer Größenordnung wie ein  $90^\circ$ - bzw. ein  $180^\circ$ -Puls hätte verursachen können. Diese Pulse wurden mit hoher Amplitude ( $\sim 40$  Vss), aber während sehr viel kürzerer Zeit ( $20$ -  $40$   $\mu s$ ) eingestrahlt. Die beiden Vorgänge sind vergleichbar, da die in das System eingestrahlten Energien vergleichbar sind. So könnte in der Zeit der Beschallung ein HF-Feld erzeugt werden, das eine Drehung der Kernspins bewirkt und somit eine Magnetisierungsänderung verursacht.

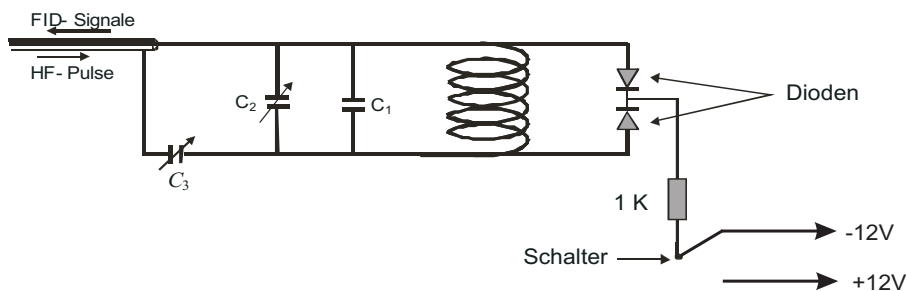


Abbildung 3.2: Schaltung zur Erdung des Schwingkreises während der Beschallung. Der Schallgeber wirkt wie ein Sender und regt den Schwingkreis an. Das zusätzlich angebrachte Teil (rechts vom Schwingkreis) sorgt für die Erdung des Schwingkreises. Während der Beschallung ist der Schalter (Operationsverstärker) auf  $-12V$  geschaltet, somit werden die Dioden leitend und der Schwingkreis geerdet.

### 3.1.3 Antenne

Die Antenne wurde an dem Probenkopf angebracht, um einerseits ein elektrisches Übersprechen von der US-Zuleitung auf den Schwingkreis zu simulieren und um andererseits den Schwingkreis zu testen.

### 3.1.4 Ultraschallköpfe

Jeder Ultraschallkopf<sup>1</sup> setzt sich aus einer Piezokeramik und einem Quarzglasstab zusammen. Die Piezokeramik dient zur Erzeugung des Ultraschalls, der Quarzglasstab (10mm Durchmesser und Länge 6mm) zur Schallleitung. Eine Stirnseite, auf der die Piezokeramik festgeklebt wurde, wurde vorher plan geschliffen und mit Gold bedampft. Die Piezokeramik wurde dort mit einem leitfähigen Kleber befestigt.



Abbildung 3.3: Piezokristall zwischen den Anregungselektroden [18].

### 3.1.5 Ankopplung mit dem Ultraschall an das Dipolmoment

Damit die Wechselfelder resonant an das Spinsystem ankoppeln konnten, wurde der Schall bei der Larmorfrequenz betrieben. Da bei den Messungen Wasser als Probe verwendet wurde, stand nur die Dipol-Wechselwirkung zur Verfügung. Nach W. Burkersrohde [4] erhält man eine minimale Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei einem Winkel  $\theta = 54,7^\circ$ , und eine maximale Spin-Gitter-Wechselwirkung bei  $\theta = 45^\circ$ . Da auf eine Änderung der Spin-Gitter-Relaxation gezielt wurde, ist die Einstrahlrichtung für den Ultraschall auf  $\theta = 54,7^\circ$  festgelegt worden (Abb. 3.4) um möglichst nur eine Spin-Gitter-Relaxation zu bewirken.

<sup>1</sup>Eigens angefertigt und entwickelt mit der Firma Krautkrämer, Köln-Hürth

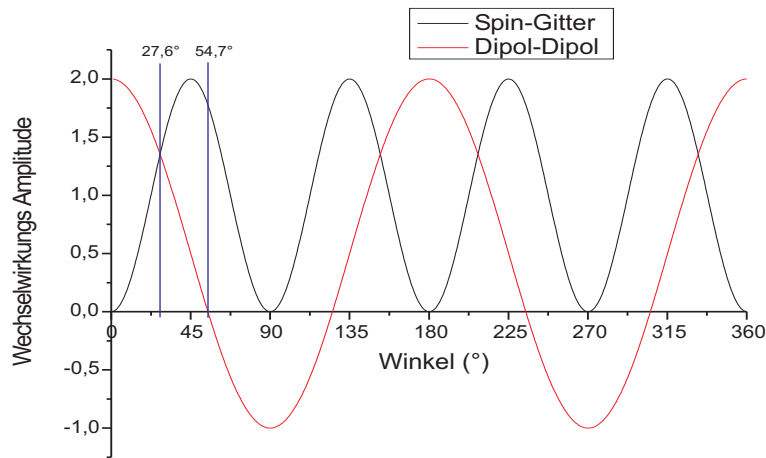


Abbildung 3.4: Festlegung der Einstrahlwinkel des US.

## 3.2 Magnetfelderzeugung und Homogenisierung

### 3.2.1 Der Magnet

Für die Erzeugung des statischen Grundfeldes  $B_0$  sorgt eine supraleitende Spule.

Die supraleitende Spule befindet sich in einem Helium-Kryostaten, wo sie permanent durch flüssiges Helium (Siedetemperatur 4,2 K) gekühlt wird. Ein mit flüssigem Stickstoff (Siedepunkt 77K) befüllter Tank, der zur Abschirmung der Wärmeabstrahlung und Wärmeleitung (über Aufhängepunkte) dient, umgibt den Heliumtank. Vakuum trennt sowohl die beiden Tanks voneinander als auch die gesamte Anordnung vom äußeren Mantel des Magneten. Dort herrschen Drücke im Bereich von  $10^{-6}$  mbar. Dies soll einen Wärmeaustausch durch Konvektion mit der Umgebung verhindern.

Die supraleitende Spule wird mit flüssigem Helium bis unter ihre Sprungtemperatur abgekühlt und danach von außen mit Strom gespeist. Diese Einspeisung passiert durch einen supraleitenden Spulenkurzschluss, auch „Q-Switch“ genannt. Über eine Heizung kann die supraleitende Verbindung unterbrochen werden. Dann kreist der Strom aus einem externen Netzgerät in der Spule. Wird die Heizung wieder abgeschaltet, dann wird die Spule kurzgeschlossen und das Netzgerät kann abgetrennt werden. Dadurch ist das Magnetfeld unabhängig von Schwankungen des Netzgerätes.

### 3.2.2 Magnetfelddrift

Obwohl die Magnetspule aus einem Supraleiter besteht, nimmt das  $B_0$  -Feld bzw. der Strom langsam ab. Das hat zwei Gründe:

Erstens besteht die Magnetspule aus einem Supraleiter 2. Art (damit kann sie Magnetfelder bis zu 5T erzeugen), der bei höherer Feldstärke in die Shubnikov-Phase geht. Es zeigt sich nun, dass der ideale Supraleiter 2. Art in der Shubnikov-Phase schon bei sehr kleinen Belastungsströmen einen endlichen elektrischen Widerstand hat. Da zwischen jedem Strom und einem Magnetfeld die Lorentz-Kraft wirkt und der Strom durch die Begrenzung der Leiter festgehalten wird, müssend die Flußschläuche unter dem Einfluß der Lorentz-Kraft senkrecht zur Stromrichtung und senkrecht zum Magnetfeld, also zu ihrer eigenen Achse wandern. Die Wanderung der Flußschläuche durch den Supraleiter bedingt aber das Auftreten von Verlusten, d.h. es wird elektrische Energie in Wärme umgewandelt. Diese Energie kann nur dem Belastungsstrom entnommen werden, indem eine elektrische Spannung an der Probe auftritt. Damit hat die Probe einen elektrischen Widerstand bekommen. Endliche kritische Ströme können in der Shubnikov-Phase nur dann vorliegen, wenn die Flußschläuche an ihre Positionen gebunden sind. Dieses Festbinden (pinning) der Flußschläuche ist in der Tat möglich. Supraleiter 2. Art mit Haftstellen (pinning centers) nennt man harte Supraleiter [23]. Durch diese Haftstellen wird der elektrische Widerstand eines harten Supraleiters eine Funktion des B-Feldes, was dann bei einem selbst erzeugten B-Feld zu einem exponentiell abfallenden B-Feld führt, aufgrund des gleichzeitig exponentiell sinkenden Widerstandes.

Der zweite Grund für einen  $B_0$  -Verlust ist der Kontaktpunkt zwischen beiden Enden des supraleitenden Drahtes. Dieser Magnetfeldverlust gehorcht einer linearen Beziehung.

### 3.2.3 Magnetshimmen

Um ein möglichst homogenes Feld im Probenvolumen zu erreichen, muss der Magnet geshimmt werden. Bei  $B_0 > 1$  T kann durch passives Shimmen von außen durch Transformator-Bleche eine Homogenität  $< 1$  ppm erreicht werden, entsprechend einer Linienbreite von ca. 20 Hz für eine  $5 \text{ mm}^3$  Wasserprobe [24]. Leider nimmt mit abnehmender Magnetfeldstärke auch die Möglichkeit ab, von außen Einfluss auf die Magnetfeldlinien zu nehmen, da sie sich fast komplett innerhalb des Magneten befinden. Deshalb wurde auf zwei andere Arten versucht die Homogenität zu verbessern. Erstens konnte mit Stabmagneten von außen aktiv geshimmt werden. Zum anderen konnte ein Aluminiumrad mit asymmetrischer Anordnung von vier eisenhaltigen Schrauben in die innere Bohrung des Magneten hineingeschoben und gedreht und damit eine erhöhte Homogenität erzeugt werden.

### 3.3 Steuerung und Datenaufnahme

Die Bauweise entspricht zum größten Teil der Elektronik, wie sie bei der Polarized Beam-NMR verwendet wird [25]. Der Unterschied liegt in der Signaltigerung, dem Ultraschall- und Totschaltungszusatz. Darüber hinaus wurden die Filter und  $\lambda/4$  Kabel an den jeweiligen Frequenzbereich angepasst. Das System hatte zwei Aufgaben: Zum einen sollten NMR-Spektren aufgenommen und zum anderen die Ultraschallköpfe betrieben werden. Das NMR – Spektrometer detektierte die Larmorpräzession der Kernspins und verarbeitete das Signal zu einem NF-Signal, das mit einem Digitaloszilloskop aufgezeichnet und mit einem Computer ausgelesen wurde.

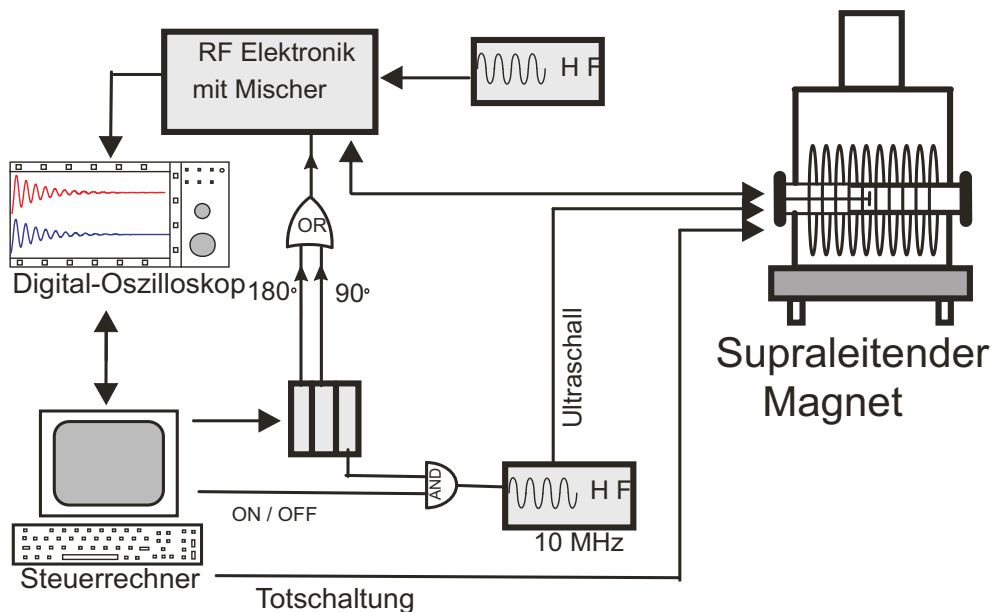


Abbildung 3.5: Schema des Gesamtaufbaus. Der supraleitende Magnet liefert das Hauptmagnetfeld ( $B_0$ ). Die HF-Elektronik sorgt für die Anregung der Kernspins und dient zur Detektion und Mischung der FID-Signale. Die NF-Signale werden im Digital-Oszilloskop aufgezeichnet und im Rechner gespeichert und ausgewertet.

#### 3.3.1 Signalverlauf

Das HF-System bestand aus zwei HF-Sendern: Der erste sorgte für die Anregung des Schwingkreises. Außerdem wurde die Larmorfrequenz mit dieser Senderfrequenz gemischt, um ein Niederfrequenz (NF)-Signal zu erzeugen. Der zweite Sender diente zur Erzeugung des Ultraschalls.

Das Signal des ersten HF-Senders wurde an einen Splitter gegeben, wo zwei

Signale entstanden: ein Anregungs- und ein Bearbeitungsweig.

Der Anregungsweig wurde durch den Trigger und einen triggerbaren Verstärker (TX AMP) zu einer Pulssequenz verarbeitet, die dann nach einem Bandpassfilter zur Rauschunterdrückung noch einmal mit einem Breitbandverstärker auf bis zu  $\sim 60V$  verstärkt wurde, um den Schwingkreis anzuregen. Das danach entstehende FID-Signal wurde zuerst durch einen rauscharmen Vorverstärker (PRE AMP) und anschließend durch einen einstellbaren HF-Verstärker (RX AMP) verstärkt. Zwischen den Verstärkerstufen wurde ein Bandpassfilter eingesetzt. Anschließend wurde das Signal in zwei Zweige gesplittet, von denen einer durch Zusatz von einem  $\lambda/4$ -Kabel um  $\pi/2$ -phasenverschoben wurde. Das HF-Signal vom Sender wurde noch einmal in zwei Signale gesplittet. Die beiden wurden jeweils mit den gesplitteten FID-Signalen gemischt, weiter verstärkt und mit dem Digitaloszilloskop aufgezeichnet. Von dort wurden sie weiter an den Rechner geleitet, wo sie gespeichert und ausgewertet wurden [25]. Leider konnte das Quadraturverfahren bei diesen Messungen noch nicht eingesetzt werden, da die Phase der aufgenommenen Spektren nicht stabil blieb. Es wurde daher nur der Mittelwert aus dem Betragsquadrat beide Kanäle (das Amplitudenspektrum) berechnet.

Der Rechner hatte außerdem die Aufgabe, die durch den Trigger gesteuerte Pulssequenz auszulösen und gleichzeitig den Ultraschall und die Totschaltung über weitere Leitungen an- bzw. auszuschalten (Abb. 3.5, & 3.6).

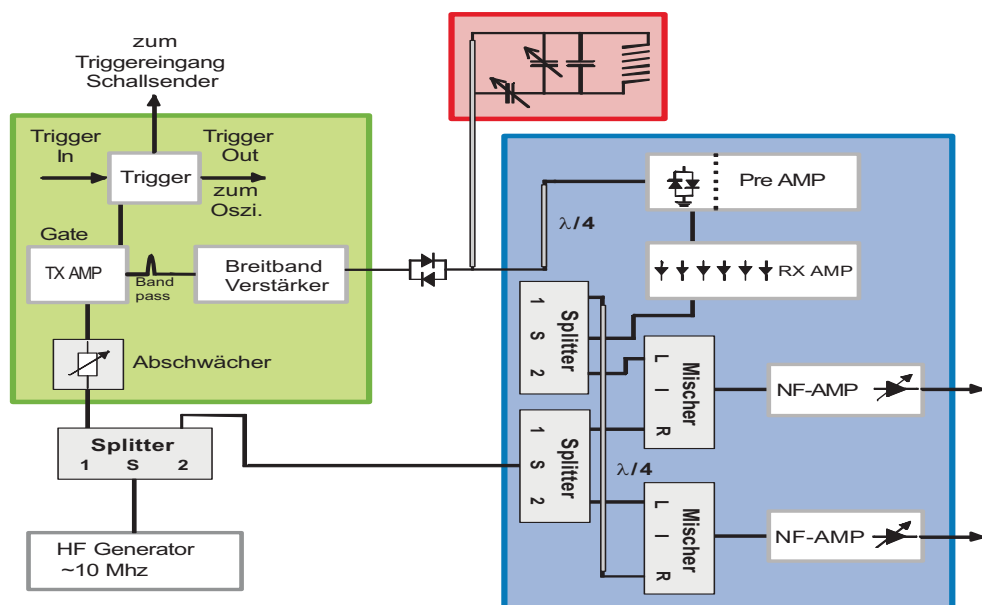


Abbildung 3.6: Schema der NMR-Elektronik. Rot: der Schwingkreis. Grün: HF-Anregungsweig. Blau: Bearbeitungsweig der detektierten FID-Signale.



### 3.3.2 Bauelemente

Das FID- und das HF-Signal wurden durch eine Reihe von Bauelementen verarbeitet, die hier kurz eingeführt werden. Eine ausführliche Darstellung findet sich in T. Schieder[25].

Der Pulsverstärker (TX AMP) wurde durch den Trigger angesteuert und erzeugt die NMR Anregungspulse mit bis zu  $15V_{ss}$  an  $50\Omega$  und Pulslängen zwischen 5 und einigen hundert  $\mu s$ . Der TX AMP hat bei 10MHz ein sehr verrauschtes Ausgangssignal, das durch einen 10MHz (FWHM 300kHz) Bandpassfilter rauscharm an einen Breitbandverstärker weitergegeben wurde. Durch diesen Breitbandverstärker können die Pulse bis zu Amplituden von  $\sim 60V_{ss}$  an  $50\Omega$  verstärkt werden. Die gekreuzten Dioden im Ausgang sollten zum einen für das kleine Signal des FID einen hohen Widerstand darstellen, zum anderen sollte die HF-Ausstrahlung des Senders im ausgeschalteten Zustand möglichst klein sein.

Der Splitter erzeugte von einem eintretenden Signal zwei hochohmig voneinander getrennte Signale mit gleicher Phase und Amplitude.

Das  $\lambda/4$  -Kabel im Empfangszweig hatte die Aufgabe, die Phase eines HF-Signals um  $\pi/2$  zu verzögern, um damit Informationen über den Drehsinn der Larmorpräzession zu erhalten. Das zweite  $\lambda/4$ -Kabel sollte zusammen mit den angeschlossenen gekreuzten Dioden, den Vorverstärker vor dem hohen Pegel der eingestrahnten HF schützen.

Der Mischer hatte die Aufgabe, zwei eingangs Signale unterschiedlicher Frequenzen zu eine Ausgangssignal zu verarbeiten. Das Ausgangssignal stellte die Überlagerung zweier harmonische Anteile dar, von denen das eine die Differenz der Eingangsfrequenzen hatte und das andere ihre Summe. Die Frequenz des HF-Senders wurde so eingestellt, dass die Differenz in einen NF-Bereich von 5kHz bis 30kHz gemischt wurde, während die Summe die Eingangsfrequenzen nicht passieren konnte.

### 3.3.3 Pulsfolge

Damit Langzeiteffekte keinen Einfluss auf die Vergleichbarkeit der Messungen mit Ultraschall und ohne haben, wurden die Messungen alternierend durchgeführt (Abb. 3.7). Auf diese Weise gehen Langzeitänderungen in beide Messungen gleich ein und fallen bei der Differenz raus. Die Messungen wurden mit einer Periode von 10s aufgenommen, um eine vollständige Relaxation zu sichern. Einflüsse auf Einzelmessungen wurden durch das Aufsummieren von rund 500 Messungen stark unterdrückt. Um mögliche resultierende Unterschiede aus der Totschaltung zu unterdrücken, wurde die Totschaltung auch bei Messungen ohne US geschaltet. Da nur die Differenz interessant ist, gehen mögliche Effekte der Totschaltung in beide Spektren gleich ein und fallen damit durch die Differenzbildung wieder raus.

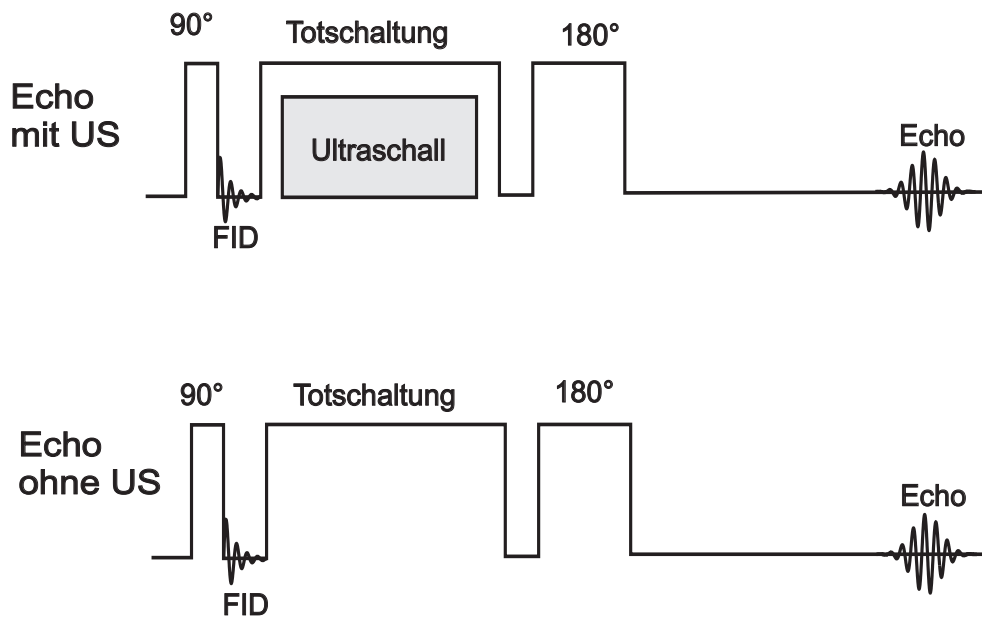


Abbildung 3.7: Zeitliche Abfolge der eingestrahlten HF-Signale und des eingestrahlten US

## 3.4 Auswertung

### 3.4.1 Digitaloszilloskop

Das Digitaloszilloskop wurde so eingestellt, dass das Echo möglichst vollständig aufgenommen wurde. Um Aliasing-Artefakte zu unterdrücken, sollten nach dem Abtasttheorem [13] mehr als  $2 \cdot f \cdot t$  Messpunkte aufgenommen werden, wobei  $f$  die höchste darstellbare Frequenz und  $t$  die Gesamtmesszeit sind. Da der NF-Verstärker bei  $\approx 50\text{kHz}$  abschneidet, wurden z.B. für eine Messdauer von 25ms 2500 Messpunkte gewählt. Bei dieser Einstellung wurden alle Frequenzen bis 50kHz korrekt wiedergegeben und bei 5kHz wurde die gewünschte Schwingung mit 20 Messpunkten sehr genau aufgezeichnet. Ein Peak wurde schon mit  $> 5$  Punkten mit fast voller Amplitude durch die FFT aufgezeichnet [26]. Mit dieser Einstellung können nur Frequenzen über 50kHz zu Aliasing-Fehlern führen. Diese Frequenzen wurden aber von dem NF-Verstärker nur mit einer niedrigen Amplitude durchgelassen und sind daher nicht mehr störend.

### 3.4.2 Fouriertransformation und Apodisation

Zur Auswertung der aufgenommenen Echozeitreihen wurde ein Programm in C++ geschrieben. Dieses Programm basierte zum Teil auf einem Programm von J. Schüth [3].

Nach der Messung lagen die Daten als Zeitreihen mit 2500 – 5000 Daten-

punkten pro NF-Kanal und einer Auflösung von 9,7 Bit<sup>2</sup> pro Datenpunkt vor. Neben den Zeitreihen wurden in jedem Datensatz der Einsatz des US und der Zeitpunkt der Messung aufgezeichnet. Zur Analyse mussten die Daten fouriertransformiert und aufaddiert werden. Dafür wurde ein Computerprogramm verwendet, das den „FFT“ Algorithmus einsetzte.

Vor der Fouriertransformation wurden die Zeitreihen mit einer Gauss-Funktion multipliziert. Ergebnis dieser Gewichtung, der „Apodisation“, ist ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf Kosten einer schlechteren Frequenzauflösung [26, 27]. Die optimale Zeitkonstante der Apodisation entspricht der  $T_2^*$  Relaxationszeit. Die Verbreiterung der Resonanzlinie durch die Apodisation kann korrigiert werden, indem die Linienbreiten auf eine unendlich lange Apodisationszeit extrapoliert werden [24].

Die freien Parameter der Umrechnung in den Frequenzraum sind neben der Apodisationszeit die Schrittweite der Fouriertransformation im Frequenzraum und das bearbeitete Zeitfenster. Die Schrittweite kann durch Oversampling auf Kosten von Berechnungszeit verringert werden. Das Zeitfenster wurde durch die Oszilloskopeinstellung festgelegt. Neben diesen Auswertungsparametern mußte noch die Felddrift des Magneten beim Aufaddieren berücksichtigt werden (Abschnitt 3.2.2).

### 3.4.3 Das Differenzspektrum

Um eine Änderung in der Spin-Gitter-Relaxationszeit zu erkennen, wurde die Differenz aus den FFT-Spektrum des Echos mit US (bzw. HF) und den FFT-Spektrum des Echos ohne US (bzw. HF) gebildet.

---

<sup>2</sup>Gegeben durch den „HiRes“ Modus des Tektronix TDS 744A Oszilloskops. Herstellerangabe: Vertikale Auflösung im HiRes Modus 13 Bit, effektiv 9,7 Bit.

# Kapitel 4

## Experimente und Ergebnisse

### 4.1 Meßbedingungen

Ziel jeder Messung war es, möglichst scharfe NMR-Linien mit maximaler Intensität und ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Um dies zu erreichen, mussten genügend Atomkerne in der zu untersuchenden Probe vorhanden sein. Zur Rauschunterdrückung wurden möglichst viele Messungen durchgeführt und gemittelt. Unter identischen Bedingungen treten die Effekte immer bei derselben Frequenz auf und werden nach Addition und Mittelung der aufgenommenen Signale vervielfacht. Dagegen bleibt das Rauschen weiterhin statistisch verteilt. Das Verhältnis Signal zu Rauschen verbessert sich dadurch um die Wurzel der Anzahl der durchgeführten Messungen. Zwischen den Messungen mußte eine bestimmte Wartezeit eingehalten werden, die größer als die  $T_1$ -Relaxationszeit ist, damit die komplette Magnetisierung  $M_0$  wieder erreicht werden kann.

### 4.2 Magnetfelddriftkorrektur

Durch die Verschiebung von  $B_0$  mit der Zeit und somit die Verschiebung der NMR- Resonanzfrequenz, ließ sich die Addition der aufgenommenen Spektren nicht direkt durchführen. Dies konnte jedoch korrigiert werden, indem die Frequenzverschiebung des  $i$ -ten Signals aufgenommen zur Zeit  $t_i$  bei der Auswertung berücksichtigt wurde. Die Signale wurden auf die Frequenz  $f_0$  vom Beginn der Messung verschoben:

$$f_0 = f_i - t_i \frac{df}{dt} \quad (4.1)$$

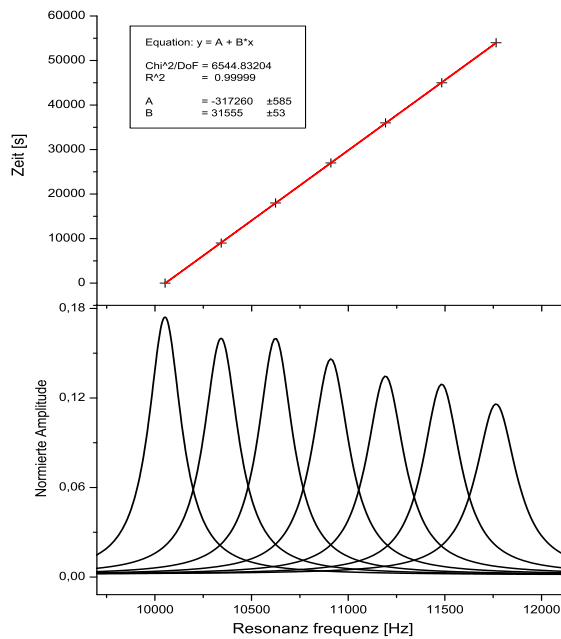


Abbildung 4.1: Felldrifft des supraleitenden Magneten. Oben ist die Zeit der Datenaufnahme gegen die Frequenz einer Wasserprobe aufgetragen. Unten sind die dazugehörigen lorentz-gefitteten Einzelspektren ohne Frequenzkorrektur. Über einen Zeitraum von ca. 15 Stunden weicht der Feldverlust nicht sichtbar von der linearen Näherung ab. Der Amplitudenverlust konnte durch ein allmähliches Verdunsten der Probe und einen Verlust der Magnethomogenität erklärt werden.

### 4.3 Messungen an Wasser mit US

Die folgenden Messungen wurden mit dem in Abb. 3.7 dargestellten Pulssequenz durchgeführt. In der Abb. 4.2 sind Messungen mit und ohne Ultraschalleinfluss dargestellt. Der US wurde über einen Zeitraum von  $\sim 42ms$  eingestrahlt.

Durch die Einstrahlung des US wurde ein deutlicher Peak im Differenzspektrum erzeugt. Wenn die Spektren für die Magnetfelddrift korrigiert wurden (siehe Abschnitt 4.2), sah man eine Differenz, die eine ähnliche Linienbreite und Form wie das gemessene Echospektrum hatte. So ein Peak wäre auch dann zu erwarten, wenn die Effekte des US sich homogen auf die Relaxation aller Spins gleichmäßig auswirken würden.

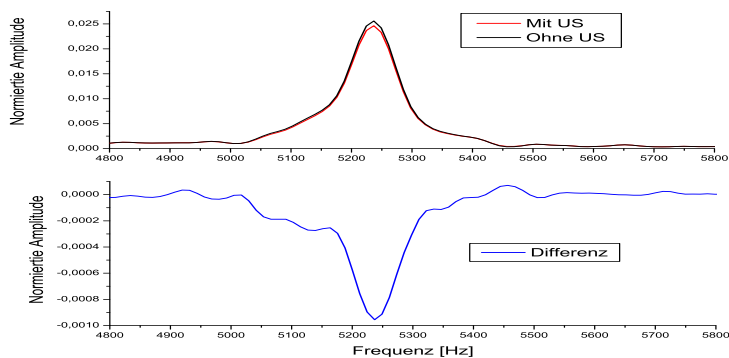


Abbildung 4.2: Die obere Grafik zeigt die Summe von 520 **magnetdriftkorrigierten** FFTs mit US-Einstrahlung und ohne US-Einstrahlung. Die untere Grafik zeigt die Differenz von den Messungen mit US und ohne US.

Die Form dieses Differenz-Peaks ist aber täuschend: sie kam nicht zustande durch eine homogene Wechselwirkung mit allen Spins, sondern dadurch, dass die Larmorfrequenz wegen des Magnetfelldriffts wandert, der Ultraschall jedoch auf Grund der zeitlichen Konstanz des Frequenzgenerators immer bei der gleichen Frequenz eingestrahlt wird. Der US erzeugt eine Differenz in den Spektren bei einer festen Frequenz. Durch die Magnetfelldriftdriftkorrektur wird diese feste Frequenz verschoben und der Differenzpeak dadurch verbreitert.

Diese Verschmierung wurde deutlich, wenn keine Magnetfelddriftkorrektur durchgeführt wurde (Abb. 4.3). In dieser Graphik ist eine Verschmierung (breiter NMR-Peak mit kleinerer Amplitude) der Frequenz des Echos zu sehen und das Differenzspektrum wird jetzt deutlich schmaler und die Amplitude größer. Der Differenz-Peak ist offensichtlich mit einer  $\text{Sinc}(\nu)$ -Funktion (siehe Abschnitt 2.4) gefaltet.

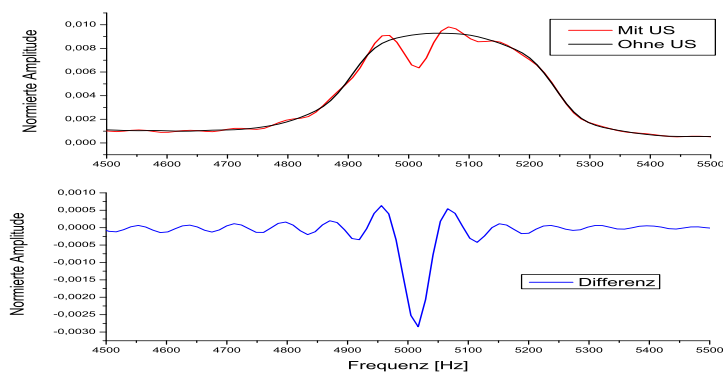


Abbildung 4.3: Die obere Grafik zeigt die Summe von 520 **nicht magnet-driftkorrigierten** FFTs mit US-Einstrahlung und ohne US-Einstrahlung. Die untere Grafik zeigt die Differenz von den Messungen mit und ohne US.

Um den NMR-Peak korrekt darzustellen ist die Magnetfelddriftkorrektur nötig. Um den Effekt des US zu sehen, darf aus den oben genannten Gründen keine Magnetfelddriftkorrektur durchgeführt werden.

In Abb. 4.4 ist das Differenz-Spektrum von der Messung mit US und ohne Magnetfelddriftkorrektur mit einer  $\text{Sinc}(\nu)$ -Funktion (siehe Abschnitt 2.4) gefittet. Erwartet wurde eine  $\text{Sinc}(\nu)$ -Funktion, die aus der Spektraldichte des eingestrahlten Signals zustande kommt. Die  $\text{Sinc}(\nu)$ -Kurve hätte eine Breite von 48 Hz, da der US 42 ms eingestrahlt wurde. Aus den Kurvenfitparametern wird klar, dass die  $\text{Sinc}(\nu)$ -Funktion von einem Rechteck mit einer Dauer von 25 ms stammt. Diese Zeit entspricht genau der eingestellten Oszilloskopfensterbreite. Daran erkennt man, dass, obwohl das Oszilloskopfenster das normale Echo komplett darstellt, das Echo nach dem US nicht mehr vollständig wiedergegeben wird.

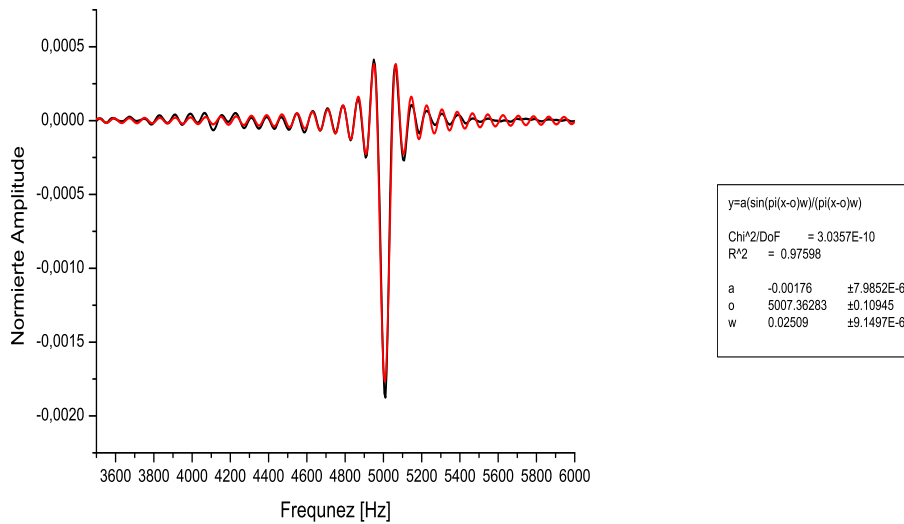


Abbildung 4.4: Hier ist das **nicht magnetdrift-korrigierte** US-Differenz-Spektrum (schwarz) mit einer  $\text{Sinc}(\nu)$ -Funktion (rot) gefittet.



### 4.3.1 Messungen an Wasser mit HF

Um auszuschließen, dass es sich bei den Änderungen um ein elektrisches Übersprechen handelt, wurde anstatt des Ultraschalls über eine Antenne ein vergleichbarer Hf-Puls eingestrahlt (Abb. 4.5). Die HF wurde auch über einen Zeitraum von  $\sim 42ms$  eingestrahlt.

Im magnetfeld-drift-korrigierten Spektrum (Abb.4.5) konnte eine Differenz gerade mal mit einem  $S/N=3$  erkannt werden.

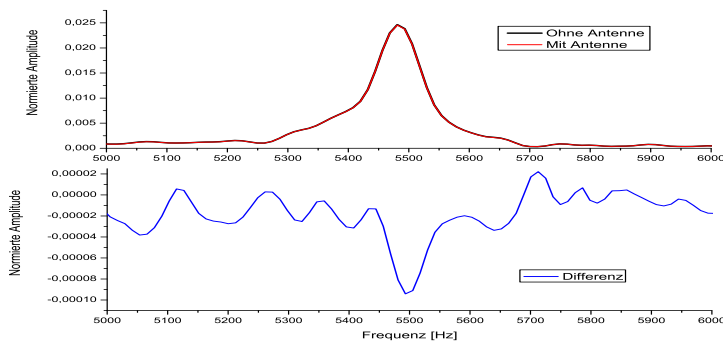


Abbildung 4.5: Die obere Grafik zeigt die Summe von 310 **magnetdriftkorrigierten** FFTs mit und ohne HF-Einstrahlung. Die untere Grafik zeigt die Differenz der Messungen mit und ohne HF.

Im nicht korrigierten Spektrum (Abb.4.6) war kein erkennbares Differenz-Peak.

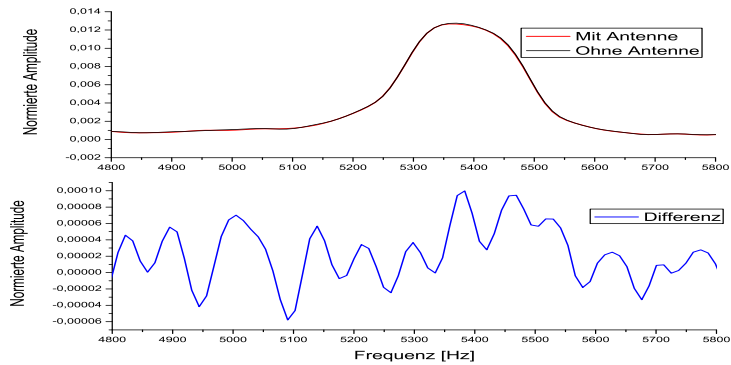


Abbildung 4.6: Die obere Grafik zeigt die Summe von 310 **nicht magnet-driftkorrigierten** FFTs mit und ohne HF-Einstrahlung. Die untere Grafik zeigt die Differenz von den Messungen mit und ohne HF.

Im Vergleich der Differenzen, zeigt der US einen deutlich stärkeren Einfluss.

## 4.4 NMR Diffusionsmessung

Diese Messungen wurden auch mit Hilfe der in Abb. 3.7 dargestellten Pulssequenz durchgeführt. Hier wurde ein 50ms langer US-Puls eingestrahlt. Ein möglicher Effekt, der zusätzlich zu der Differenz in Abb. 4.2 beitragen könnte, wäre eine erhöhte Diffusionsrate des Wasserstoffs durch die US-Einstrahlung. Um diesen Effekt auszuschließen, wurde eine NMR Messung bei 57 MHz mit US-Einstrahlung bei 7,6 MHz durchgeführt. Die Idee dabei war, dass es kein elektromagnetische Übersprechen bei diesen stark unterschiedlichen Frequenzen geben konnte und dass aber eine erhöhte Diffusion, wie sie durch eingestrahlt US verursacht werden würde, trotzdem den gleichen Effekt wie die Messung mit resonantem US haben sollte.

Um eine mögliche Diffusion besser zu erkennen, haben wir ein stark inhomogenes Magnetfeld benutzt. Da die Spins, die sich in einem Magnetfeld befinden, das zur Zeit des 180°-Pulses anders ist, als das Feld während des 90°-Pulses, nicht „Rephasieren“ können, wird eine Diffusion der Protonen je leichter zu sehen sein, desto stärker die Magnetfeldinhomogenität ist. Diese starke Inhomogenität ist leicht zu erkennen durch die extrem breite FFT-Linie.

Da es kein erkennbares Differenzsignal bei diesem stark inhomogenen Feld gab, konnte eine Diffusion der Spins als Erklärung für das gemessene Differenzspektrum in (Abb.4.2) ausgeschlossen werden.

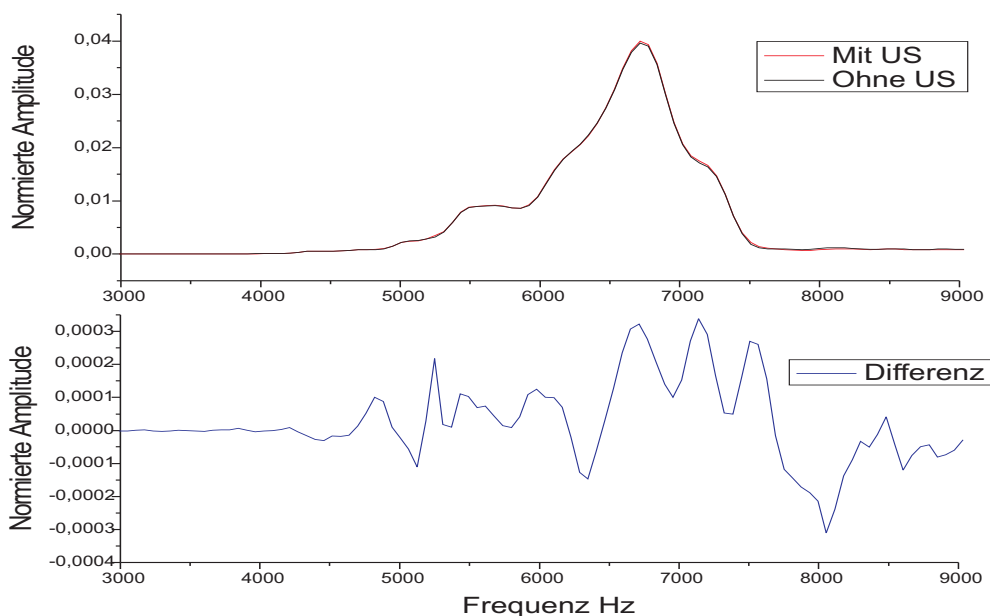


Abbildung 4.7: NMR-Messung bei 57MHz an  $H_2O$  einmal mit eingestrahltm US bei 7,6 MHz (Rot) und ein mal ohne (Schwarz) mit der Differenz (Blau) unten eingetragen

# Kapitel 5

## Diskussion

In der vorliegenden NMR Untersuchung wurde nach einem möglichen Einfluss von Beschallung mit Ultraschall während der Messungen von Wasser gesucht. Es zeigte sich eine deutliche Differenz zwischen der Frequenzspektren mit und ohne der Beschallung. Diese könnte zum einen ein Hinweis für die gesuchte Ultraschallwechselwirkung auf die Relaxationszeit des Kernspinsystems darstellen.

Eine weitere mögliche Ursache für die Differenz der Frequenzspektren wäre eine durch die Ultraschallbeschallung hervorgerufene erhöhte Diffusion der Spins. Um diesen Effekt auszuschließen, wurde eine NMR Messung bei einem von der US-Einstrahlung stark unterschiedlichen Frequenz durchgeführt. Bei diesen verschiedenen Frequenzen kann es kein elektromagnetische Übersprechen geben; eine erhöhte Diffusion aber, wie sie durch eingestrahlten US verursacht werden würde, sollte trotzdem den gleichen Effekt wie die Messung mit resonantem Ultraschall haben. Da bei dieser Messung keine Differenz aufzuzeichnen war, war damit die erhöhte Diffusion als mögliche Ursache ausgeschlossen. Als Ursache scheint damit nur eine elektromagnetische Wechselwirkung in Frage zu kommen. Ob diese elektromagnetische Felder durch mechanische Schwingungen im Wasser, d.h. durch die Ultraschalleinwirkung erzeugt wurden, oder durch direktes elektromagnetisches Übersprechen von den US-Leitungen ins Wasser zustande kamen, ist nicht eindeutig klar.

Aus der Peakform im Differenzspektrum der nicht magnetfelldriftdrillierten US Messung können Rückschlüsse auf die Wechselwirkung, die diesen Differenzpeak erzeugt hat, gezogen werden. Bei diesem Differenzpeak wäre entweder eine Linienform, die die eingestrahlte Frequenzdichte zeigt, oder ein homogener Amplitudenverlust über allen Spins zu erwarten. Ersteres würde auf eine direkte EM-Wechselwirkung schließen lassen, ein homogener Amplitudenverlust auf eine breitbandige Wechselwirkung. Eine Breitbandwechselwirkung ist in dieser Messung nicht erkennbar. Leider ist die eingestrahlte Frequenzdichte im Differenzpeak auch nicht vorhanden, da das Oszilloskopfenster nicht breit genug war, um diese darzustellen. D.h. ein 42 ms Signal kann nicht aufgenommen werden in einem 25 ms Fenster! Weitere Aufschlüsse könnte man bei weiteren

Messungen gewinnen, bei denen das Zeitfenster deutlich größer als das zu erwartenden Signal gewählt werden würde. Interessant ist, dass es in der nicht magnetfelddriftkorrigierten HF Messung kein Differenzpeak gibt. Das könnte daran liegen, dass man beim Suchen der Larmorfrequenz mit dem Oszilloskop bei einem kurzen Echo einen Fehler von  $\approx 100\text{Hz}$  hat. Die FWHM des Frequenzspektrums des Echos ist auch  $\approx 100\text{Hz}$ . Wenn die maximale Amplitude der HF, die eine Frequenzbreite von 48 Hz hatte, 100 Hz neben der maximalen Amplitude der Spins läge, dann gäbe es kaum eine Wechselwirkung. Wenn jetzt die Larmorfrequenz auf die eingestrahlte HF-Frequenz zudriften würde, würde die Wechselwirkung mit der Zeit zunehmen, und umgekehrt würde die Wechselwirkung abnehmen, wenn die Larmorfrequenz von der eingestrahlten HF-Frequenz wegdriften würde. Im Fall des US ist die Larmorfrequenz eindeutig komplett über die eingestrahlte US-Frequenz darübergedrftet. Beim HF kam es möglicherweise zum umgekehrten Fall.

Bei zukünftigen Messungen müsste man darauf achten, dass das eingestrahlte Signal bei einer niedrigeren Frequenz liegt, als die Larmorfrequenz: dann würde die Larmorfrequenz an dem eingestrahlten Signal vorbeidriften.

Eine weitere Verbesserungsmöglichkeit betrifft die Auswertung: Würde man die eingestrahlte US-Frequenz mit dem Magnetfelddrift durchfahren, würde auch der Effekt des Ultraschalls mit der Magnetfeld mit „driften“. Somit könnte der NMR-Resonanzpeak und der Differenzpeak in einer Grafik dargestellt werden.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung

Ziel dieser Untersuchung war es zu überprüfen, wie sich die Einstrahlung von Ultraschall an Flüssigkeiten auf die Relaxationszeit in der NMR auswirkt. Dafür wurde Messungen mit und ohne Ultraschall verglichen. Es wurde eine Differenz in den aufgenommenen Frequenzspektren gemessen. Diese blieb jedoch Messungen, bei denen der Ultraschall und die NMR bei stark unterschiedlichen Frequenzen betrieben wurden nicht konstant, wodurch eine erhöhte Diffusionsrate als Ursache für die Differenz ausgeschlossen werden konnte. Ob der gemessenen Effekt sich wirklich auf die Ultraschallwirkung zurückführen lässt oder ob es sich dabei um ein elektromagnetisches Übersprechen handelt, lässt sich nicht eindeutig klären. Weitere Messungen werden hierfür notwendig sein.

# Literaturverzeichnis

- [1] E.M. Purcel; H.C. Torrey; F.V. Pound. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Physical Review*, 69(37), 1946.
- [2] F. Bloch; W.W. Hansen; M.E. Packard. Nuclear induction. *Physical Review*, 69(127), 1946.
- [3] J. Schüth; P.D. Eversheim; P. Herzog; K. Maier; P. Meyer; E. Roduner. Nmr on proton from a polarised cyclotron beam. *chemical Physics Letters*, 303:1344, 1999.
- [4] W. Burkeroshde. Akustische kernresonanz in festkörpern. *Fortschritte der Physik*, 18:479–526, 1970.
- [5] Abdelilah Sameh. Akustische kernresonanz in kondensierter materie. Master's thesis, Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität Bonn, 2004.
- [6] A. Abragam. *Principles of nuclear magnetism*. Clarendon Press, 1961.
- [7] H. Fribohin. *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*. VCH Verlagsgesellschaft, 1992.
- [8] D. Suter; R. Böhmer. Magnetische resonanz. [http://fuj.physik.uni-dortmund.de/~suter/Vorlesung/Magnetische\\_Resonanz\\_03/MR.html](http://fuj.physik.uni-dortmund.de/~suter/Vorlesung/Magnetische_Resonanz_03/MR.html), 2003.
- [9] Bergmann; Schaefer. *Aufbau der Materie*, volume IV, Teil 1. de Gruyter, 2 edition, 1981.
- [10] J.K.M. Sanders; B.K. Hunter. *Modern NMR Spektroskopie*. OxfordUniversity. Press Inc., New York, 1993.
- [11] H.H. Fischer. *Quantitative Durchfluß-NMR-Spektroskopie und Anwendungen der Durchfluß-NMR-Spektroskopie in Lösung, in überkritischen Fluiden und in der Gasphase*. PhD thesis, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2001.
- [12] Vicki Jaschinski. *Kernmagnetisch Untersuchungen an humanen Blutseren und Modellsustanzen*. PhD thesis, Ruhr-Universität- Bochum, 1999.

- [13] Olaf Dössel. *Bildgebende Verfahren in der Medizin*. Springer Verlag, 2000.
- [14] Staatliche Schule Gesundheitspflege –W4. Ultraschall in der medizinischen diagnose. <http://www.laborkurs.de/uni-ss03/US-Text.pdf>, 2003.
- [15] J. Kutzner. *Grundlagen der Ultraschallphysik*. B.G. Teubner Stuttgart, 1983.
- [16] L. Bergmann. *Der Ultraschall*. S. Hirzel Verlag Stuttgart, 6 edition, 1954.
- [17] Heinz Morneburg. *Bildgebende Systeme für die medizinischen Diagnostik*, volume IV, Teil 1. Auflage Siemens, 3 edition, 1995.
- [18] H. Kuttruff. *Physik und Technik des Ultraschalls*. S. Hirzel Verlag Stuttgart, 1988.
- [19] W. Lehfeldt. *Ultraschall*. Vogel-Verlag, 1973.
- [20] W.G. Proctor; W. H. Tanttilla. *Phys. Rev.*, 101:1757, 1956.
- [21] W: Robinson; W.G. Proctor. *Phys. Rev.*, 104:1344, 1956.
- [22] R. Bracewell. *The Fourier Transform and Its Applications*. McGraw-Hill, New York, 2 edition, 1978.
- [23] Werner Buckel. *Supraleitung*. VCH Verlagsgesellschaft, 4 edition, 1990.
- [24] C Bommas. *Puls NMR mit hyperpolarisierten Protonen in Metallen*. PhD thesis, Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität Bonn, 2004.
- [25] T. Schieder. Weiterentwicklung eines nmr-experimentes mit polarisierten protonen. Master's thesis, Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität Bonn, 2000.
- [26] Eiichi Fukushima; Stephen B. W. Roeder. *Experimental Pulse NMR*. Addison-Wesley Publishing Co., 1981.
- [27] D.D. Traficante; G.A. Nemeth. A new and improved apodization function for resolution enhancement in nmr spectroscopy. *J. of Magnetic Resonance*, 71:237–245, 1987.



# Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Maier bedanken: sein fröhliche, unermüdliche Begeisterung für das wissenschaftliche Arbeiten ist auf jeden Fall ansteckend. Es gibt keine Frage, die man Herrn Maier nicht stellen könnte, und die viele schönen Gespräch quer Beet durch die Physik, Politik, Umwelt, usw. werde ich nicht so schnell vergessen.

In der Arbeitsgruppe die „Maiers“ mitarbeiten zu können war der beste Abschluss des Studiums, den ich mir wünschen konnte. Ich danke Euch für die konstruktive Zeit, die wir zusammen verbracht haben: die Positronis Matz Haaks, Ingo Müller, Torsten Staab, Michael Röbel, Andreas Schulz, Martin Hövel, Thorsten Müller, unsere Magnetiker Lucian Isfan, sowie die Strahlschadenfrauen Poornnima Anbalagan und Christina Nigrini. Eine besonder Dank geht an mein Ko-NMRler André Engelbertz, der immer da war.

Den Mitarbeitern der Feinmechanik danke ich für die ständige Bereitschaft eine Lösung zur sämtlichen Problemen zu finden. Ebenso den Mitarbeiter des E-Labors, bei denen ich ein Stammgast war, und das freundlich Zyklotron-Team, mit dem ich gerne zusammengearbeitet habe. Zu guter Letzt bedanke ich mich bei den Mitarbeiterinnen der Sekretariate, die mich mit großer Geduld durch das letzte Jahr geleitet haben.