

Amplitudenänderung des Kernspinechos durch Ultraschallpulse

von Carmen Morar

Diplomarbeit in Physik

angefertigt am

Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität Bonn

im Juni 2006

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
Koreferentin: Prof. Dr. U. Thoma

Bonn, den 06.06.2006

Meiner Mutter Ana und meinem Freund Gerhard,
für die Ermutigung und Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	NMR in Flüssigkeiten	3
2.1.1	Grundlagen der NMR	3
2.1.2	Relaxation	10
2.1.3	Signalverarbeitung	14
2.1.4	Pulssequenzen der NMR zur Messung der Relaxationszeiten	18
2.1.5	Die Auswirkung der Diffusion auf die Relaxationszeit	21
2.2	Ultraschall	23
2.2.1	Physikalische Kenngrößen	23
2.2.2	Ultraschallerzeugung	25
2.2.3	Das Schallfeld	25
2.3	Nuclear Acoustic Resonance (NAR)	28
3	Experimenteller Aufbau	30
3.1	Das NMR-Spektrometer	30
3.1.1	Der supraleitende Magnet	31
3.1.2	Die Signalerzeugung- und Signalbearbeitungselektronik	31
3.1.3	NMR-Schwingkreis, Sende/Empfang-Spule	35
3.2	Ultraschall-Emitter und Proben-Behälter	36
3.3	Ablauf der Messungen	40
4	Ergebnisse	41
4.1	Messungen an CuSO_4 -Lösungen und Ferrofluiden	41
4.2	Ultraschall-Einfluss	41
4.3	Elektromagnetisches Übersprechen	44
4.3.1	Resonanzkurven	44
4.3.2	US-Einstrahlung bei ca. 30 MHz NMR-Frequenz	45
4.3.3	Effektverlust durch fehlende Ultraschall-Leitung	45
4.4	Frequenzverlauf der Amplitudenänderung durch US-Einfluss	46
4.5	Variation der Schallenergie	47
4.6	Variation der Position des US-Pulses innerhalb der NMR-Spin-Echo-Sequenz	49
4.7	T_1 -Messungen an Wasser und Ethanol	50
4.8	Abhängigkeit der Amplitudenänderung von der Viskosität	50

5 Diskussion und Ausblick

52

Kapitel 1

Einleitung

Die kernmagnetische Resonanz (NMR) ist die älteste nukleare Methode, die eine zerstörungsfreie Untersuchung der Materie-Eigenschaften erlaubt. Seit ihrer Entdeckung im Jahr 1946 von den Nobelpreisträgern Felix Bloch und Edward Mills Purcell findet sie sowohl in der Physik als auch in der Chemie und der Biologie intensive Anwendung. Ihre hohe Flexibilität und ihre Entwicklung zur 2-dimensionalen und später höher dimensionalen Untersuchungsmethode haben dazu geführt, dass sie sich auch in der Medizin als zerstörungsfreie NMR-Bildgebung, kurz Kernspintomographie, etablieren konnte. Der Kontrast der hiermit aufgenommenen Schnitt-Bilder des menschlichen Körpers wird durch die NMR-Parameter erzeugt.

Die NMR basiert auf die quantenmechanische Eigenschaft der Atomkerne, auf den Kernspin und sein Verhalten im äußeren Magnetfeld. Beim Anlegen eines statischen Magnetfeld haben die Kernspins nur bestimmte Einstellmöglichkeiten, die durch diskrete Energieniveaus charakterisiert sind. Bei der NMR werden, ausgehend von einem Gleichgewichtszustand, Übergänge zwischen diesen Energie-Niveaus durch elektromagnetische Strahlung induziert und damit ein wohldefinierter Nicht-Gleichgewichtszustand erzeugt. Die Rückkehr ins Gleichgewicht wird als Relaxation und die damit verbundenen Zeitkonstanten T_1 und T_2 als Relaxationszeiten bezeichnet, die für das untersuchte Molekül charakteristisch sind. Die experimentelle Untersuchung der verschiedenen Relaxationsprozesse anhand der NMR geben Aufschlüsse über den Energietransfer zwischen den Kernspins (Spin-Spin-Relaxation) und zwischen diesen und ihrer Umgebung, das 'Gitter' (Spin-Gitter-Relaxation), und damit über die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen. Die wichtigste intramolekulare Wechselwirkung ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den einzelnen Kernspins. Die intermolekulare dipolare Relaxation in paramagnetischen Substanzen berücksichtigt die Variation der Molekülabständen aufgrund z.B. durch die Anwesenheit der Elektronenspins hervorgerufener schwacher Wechselwirkung mit den Kernspins. Die relevante Größe der Bewegung ist in diesem Fall die Diffusion der verschiedenen Molekülarten, Träger der Elektronen- und Kernspins. Die Elektronenspin-Relaxation ist zwar viel größer als die Kernspinrelaxation, aber trotzdem kleiner als die Diffusion. Die Relaxionsprozesse in paramagnetischen Substanzen sind von großer Bedeutung, da sie durch die nicht-lokalisierte Natur des Elektrons und damit durch die unbestimmte, freie Änderung der Wechselwirkung (*Hyperfeinwechselwirkung*) zwischen den Elektron- und Kernspins die longitudinale und transversale Relaxationszeit beein-

flussen können. Die Solomon-Bloembergen-Morgan-Theorie beschreibt die Änderung der Korrelationszeiten solcher Substanzen und damit der Relaxation insgesamt. [1] Wichtig ist in diesem Zusammenhang die Erwähnung von Kontrastmitteln, z.B. basiert auf Gadolinium(III), die heutzutage zu diagnostischem Zwecke in mehr als 30 Prozent aller Bildaufnahmen in der MRI (*Magnetic Resonance Imaging*) eingesetzt werden. Die aus dem Zielgewebe erhaltene T_1 -gewichtete Bilder sind aufgrund dieser applizierten paramagnetischen Substanz durch einen besseren Kontrast zum umliegenden, nicht behandelten Gewebe charakterisiert. Die Vielfalt solcher Relaxationsprozesse wird größer je komplizierter die Substanzstruktur bzw. je größer die Kernspinquantenzahl ist, wie die Quadrupolwechselwirkung bei $I > 1/2$ Kerne. Diese Art von Atomkernen besitzen, aufgrund der Abweichung ihrer Ladungsverteilung von der sphärischen Symmetrie, elektrische Quadrupolmomente. Durch ihre Wechselwirkung mit den elektrischen Feldgradienten der Elektronen oder Ionen kann sich die Konfiguration des Kernspinsystems ändern und zu Relaxationsprozessen bzw. zu Änderung der Linienform und -Breite der beobachteten Resonanz führen. Für den Zweck dieser Diplomarbeit sind wegen der durchgeführten NMR-Untersuchung an Wasser ($I = 1/2$) nur die zuerst erwähnten Prozesse relevant; für weitere Informationen der NMR-Untersuchung anderer Kernsorten verweise ich auf die Literaturreferenz [2].

Bei der seit 1952 bekannten Nuclear Acoustic Resonance (NAR) werden Übergänge zwischen den Kernspin-Niveaus durch den Ultraschall induziert. Diese Sättigungsmethode der NMR durch Ultraschall wurde an Festkörpern ausführlich untersucht, wobei eine beschleunigte Rückkehr ins Gleichgewicht und damit eine Verkürzung der Relaxationszeiten festgestellt wurde.

Ein ähnlicher US-Effekt in Flüssigkeiten könnte in der medizinischen Anwendung der NMR zu einer erhöhten Aufnahme Frequenz und einer besseren zeitlichen Auflösung der Abläufe im aufgenommenen Körperbereich durch den Ultraschall führen. Daraus folgt eine Verbesserung der funktionellen NMR. Die selektive US-Fokussierung auf ein Zielgewebe könnte ein zusätzlicher Parameter zur Kontrasterzeugung darstellen.

Das Ziel dieser Diplomarbeit war die Untersuchung der NMR-Messung mit Ultraschall an Flüssigkeiten. In der vorangegangenen Diplomarbeit von Tyler D. Hartman wurde ein erster Versuch in dieser Richtung unternommen, der allerdings die Amplitudenänderung des Kernspinechos nicht zweifelsfrei dem Ultraschall zuschreiben konnte. Aus diesem Grund war die erste Aufgabe, dem in Frage kommenden Einfluss des elektromagnetischen Übersprechens entgegen zu wirken, um anschließend die Auswirkung der Ultraschallwelle auf das Kernspinsystem untersuchen zu können.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 NMR in Flüssigkeiten

2.1.1 Grundlagen der NMR

Kerndipolmomente und Kerndrehimpuls

Die kernmagnetische Resonanz ist nur deshalb möglich, weil die Kerne vieler Atome magnetische Kerndipolmomente \vec{m} besitzen, die proportional zu ihren Kerndrehimpulsen \vec{J} sind:

$$\vec{m} = \gamma \vec{J} \quad (2.1)$$

- γ stellt das gyromagnetische Verhältnis dar.

Diese werden durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes ausgerichtet. Der Proportionalitätsfaktor γ stellt damit das Verhältnis zwischen dem Kerndipolmoment und dem Kerndrehimpuls dar und ist für jeden Atomkern charakteristisch. Beispiele finden sich in Tabelle 2.1.

Nach den Gesetzen der Quantenmechanik werden anstelle von klassischen Größen, wie hier der Drehimpuls \vec{J} und das Dipolmoment \vec{m} die entsprechenden Vektoroperatoren benutzt: \hat{J} bzw. \hat{m} . Diese Operatoren werden durch Eigenfunktionen und Eigenwerte charakterisiert, die letzteren entsprechen, bis auf einen Vorfaktor, dem Messwert der zugehörigen klassischen Größe [1]. Der dimensionslose Kernspinoperator \hat{I} , der kein klassisches Analogon besitzt, sich aber durch die Vertauschungsrelationen wie der Drehimpuls verhält, wird definiert durch [3, 4, 5]:

$$\hat{J} = \hat{I} \frac{h}{2\pi} = \hat{I} \hbar \quad (2.2)$$

Dabei ist:

- h das Planck'sche Wirkungsquantum

Die charakteristische Größe für den Kernspinoperator ist die Kernspinquantenzahl I , welche durch die Anzahl der Protonen und Neutronen im Kern bestimmt wird. Für gu- und ug-Atomkerne (gerade Protonen-, ungerade Neutronenzahl bzw. umgekehrt) ist I halbzahlig und für uu-Kerne ganzzahlig. Die übrigen gg-Kerne haben kein magnetisches Moment, hierfür gilt $I=0$.

Aus der Quantenmechanik sind folgende Relationen für den Kernspinoperator bekannt:

Betragsquantelung: $\hat{I}^2|I, m \rangle = I(I+1)|I, m \rangle$

Richtungsquantelung: $\hat{I}_z|I, m \rangle = m|I, m \rangle$

- \hat{I}^2 Betrag des Kernspinoperators
- \hat{I}_z z-Komponente des Kernspinoperators
- $|I, m \rangle$ quantenmechanische Eigenfunktion
- I Kernspinquantenzahl
- m magnetische Quantenzahl

Wenn zwei oder mehrere quantenmechanischen Operatoren dieselbe Eigenfunktion besitzen, dann sind ihre entsprechenden klassischen Größen gleichzeitig messbar. Hier in diesem Fall sind der Betrag und die z-Komponente des Kernspinoperators gleichzeitig messbar. Einige für die NMR interessanten Atomkerne sind mit ihren magnetischen Quantenzahlen, gyromagnetischen Verhältnissen und den Larmorfrequenzen bei 1T in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Kern	Spinquantenzahl I	$\gamma/10^8 s^{-1} T^{-1}$	ν_L MHz / T
1H	1/2	2,6752	42,86
2D	1	0,4107	6,59
7Li	3/2	1040	16,66
^{11}B	3/2	0,8583	13,76
^{13}C	1/2	0,6727	10,77
^{14}N	1	0,1933	3,10
^{19}F	1/2	2,5181	40,31

Tabelle 2.1: NMR-Eigenschaften einiger wichtiger Atomkerne [3, 4, 5]

Aus der Richtungsquantelung kann man entnehmen, dass die magnetische Quantenzahl m $2I+1$ Werte zwischen $-I$ und $+I$ annimmt. Im Falle eines Protons (1H) mit dem Spin $1/2$, kann m nur $2 * 1/2 + 1 = 2$ Werte nämlich $-1/2$ und $+1/2$ annehmen.

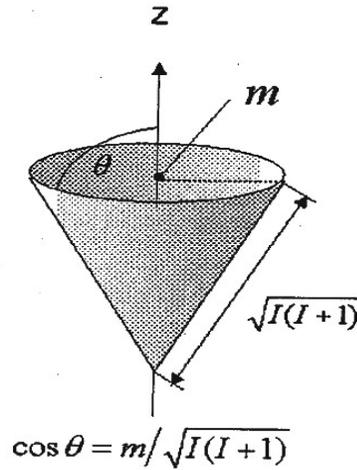


Abbildung 2.1: Spin \hat{I} in einem Eigenzustand vom Betrag $\sqrt{I(I+1)}$ und z-Komponente m entsprechend der Betrags- und Richtungsquantelung [3, 4, 5]

Für den Betrag und die z-Komponente des magnetischen Kernmomentes erhält man :

$$|\hat{m}| = \gamma \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad (2.3)$$

$$m_z = \gamma \hbar m \quad (2.4)$$

Kernmomente im Magnetfeld, Larmorfrequenz

Die Wechselwirkung des Kernmomentes mit einem äußeren z.B. in z-Richtung angelegten Magnetfeld \vec{B}_0 , auch Zeeman-Effekt genannt, wird ebenfalls durch einen quantenmechanischen Wechselwirkungsoperator \hat{H}_z wie folgt beschrieben [1]:

$$\hat{H}_z = -\hat{m}_z B_0 = -\hat{I}_z \gamma \hbar B_0 \quad (2.5)$$

Das magnetische Moment erfährt ein Drehmoment \vec{D} senkrecht zur Richtung des angelegten Magnetfeldes \vec{B}_0 und weicht mit einer Präzessionsbewegung um \vec{B}_0 der vom Magnetfeld ausgeübte Kraft aus.

$$\vec{D} = \frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{m} \times \vec{B}_0 \quad (2.6)$$

Weiter hilft uns die Quantenmechanik durch Lösung der sogenannten zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung die Eigenwerte E_m , auch Energieeigenwerte genannt, des Wechselwirkungsoperators \hat{H}_z zu finden:

$$\hat{H}_z |I, m\rangle = -\hat{I}_z \gamma \hbar B_0 |I, m\rangle = E_m |I, m\rangle \quad (2.7)$$

Daraus erhält man:

$$E_m = -m\gamma\hbar B_0 \quad (2.8)$$

Die vorher energetisch entartete m -Zustände werden um den Betrag E_m verschoben. Wie oben ersichtlich, hängen die Energieeigenwerte nur von der magnetischen Quantenzahl m , dem gyromagnetischen Verhältnis γ und dem Betrag des äußeren Magnetfeldes B_0 ab, nicht aber vom Kernspin. Sie stellen diskrete, äquidistante ($\Delta E = |E_m - E_{m+1}| = \text{konstant}$) Niveaus im Energiespektrum dar. Des Weiteren werden die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kernspins vernachlässigt, da sie relativ zur Zeeman-Wechselwirkung sehr schwach sind und sich innerhalb isotropen Flüssigkeiten aufgrund molekularer Bewegung gegenseitig aufheben. Die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen diesen Energieniveaus ergibt, dass nur unter einer bestimmten Bedingung (Auswahlregel) solche Übergänge zwischen benachbarten Energieniveaus erlaubt sind, nämlich wenn:

$$\Delta m = \pm 1 \quad (2.9)$$

für die Differenz der magnetischen Quantenzahlen der beiden Niveaus gilt. Aus der Energiequantelung und der Bohr'schen Frequenzbedingung $\Delta E = \hbar\omega$ unter Beachtung der oben genannten Auswahlregel ergibt sich der Zusammenhang zwischen der Winkelgeschwindigkeit ω und dem Magnetfeld B_0 :

$$\omega = \gamma B_0 \quad (2.10)$$

Die durch das statische Magnetfeld B_0 definierte Winkelgeschwindigkeit wird Larmorfrequenz ω_L genannt. Die Richtung der Präzession wird somit allein von γ und nicht von m bestimmt. Für das Proton (1H) bedeutet das, zweier Energieniveaus entsprechend, zwei erlaubte Spinzustände: parallel und antiparallel zum angelegten Magnetfeld. In Abwesenheit des äußeren Magnetfeldes sind die Spinzustände $2I + 1$ -fach entartet (gleicher Energieeigenwert für verschiedene Eigenfunktionen). Im B_0 -Feld lassen sich für die Richtungsquantelung des Kernspins $2I + 1$ Präzessionskegel angeben, die dieser Kern mit dem Spin I einnehmen kann:

Die Bewegung der einzelnen Komponenten des magnetischen Kernmomentes m_x , m_y und m_z im statischen Magnetfeld wird auf einfacher Weise durch die Lösung der quantenmechanischen zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung beschrieben. Dabei oszillieren die x - und y -Komponenten zeitlich mit der Larmorfrequenz um das \vec{B}_0 -Feld, während die z -Komponente zeitunabhängig bleibt.

Makroskopische Kernmagnetisierung und Resonanz

Die in der NMR-Spektroskopie untersuchten Proben enthalten eine sehr große Zahl N von Atomkernen. Aus diesem Grund betrachtet man die Summe über die einzelnen magnetischen Momente. Im thermischen Gleichgewicht sind die erlaubten Energie-Niveaus gemäß der Boltzmann-Verteilung besetzt:

$$\frac{N_-}{N_+} \propto e^{\frac{-\gamma\hbar B_0}{k_B T}} \cong 1 - \frac{\gamma\hbar B_0}{3k_B T} \quad (2.11)$$

Hierbei bedeutet:

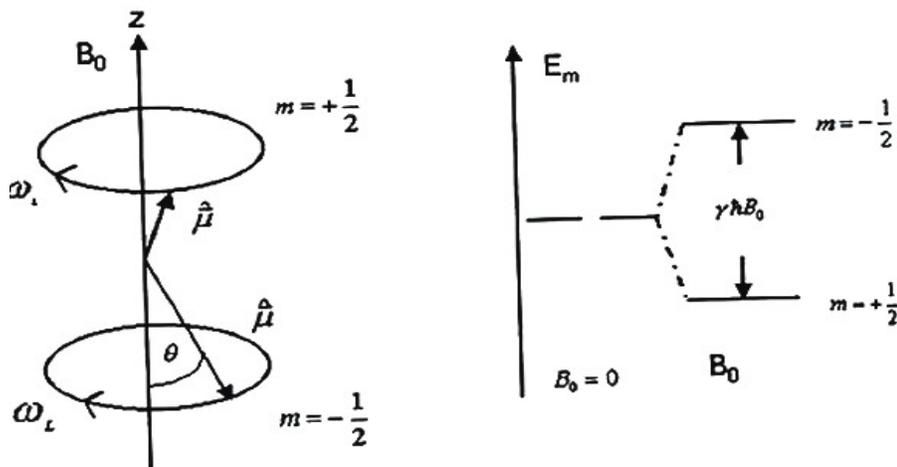


Abbildung 2.2: Präzessionskegel für ^1H -Kerne mit Spin $1/2$, $\gamma \neq 0$ und die zugehörigen E-Niveaus [3, 4, 5]

- N_{\pm} Besetzungszahlen zwei aufeinander folgender Energieniveaus
- k_B Boltzmannkonstante
- T Temperatur in Kelvin

Die letzte Näherung gilt in Hochtemperaturbereich $T > 1\text{K}$. Die ungleiche Bevölkung der E-Niveaus durch die Boltzmann-Verteilung im thermischen Gleichgewicht ruft eine Polarisation \hat{I}_z des Kernspinensembles hervor, die ihrerseits mit einer makroskopischen Kernmagnetisierung M_z verbunden ist:

$$\hat{I}_z = \frac{\gamma \hbar^2 I(I+1)}{k_B T} B_0 \quad (2.12)$$

$$\frac{\hat{I}_z}{\hbar} \approx 10^{-6} \quad M_z \approx N \gamma \hat{I}_z \quad (2.13)$$

In der Abbildung 2.3 sind einige magnetische Momente im Boltzmann-Gleichgewicht im Fall des Wasserstoffs dargestellt. Wie schon erwähnt, gibt es hier nur zwei mögliche Einstellungen für die z-Komponente des magnetischen Momentes. Die Phasenverteilung dieser magnetischen Momente im thermischen Gleichgewicht ist rein zufällig, sodass die Magnetisierung keine resultierenden x- und y-Komponenten hat. Aber aufgrund der unterschiedlichen Besetzungszahlen, resultiert eine makroskopische Magnetisierung $M_z = M_0$ in Feldrichtung: $\vec{M}_0 = M_z \vec{e}_z$

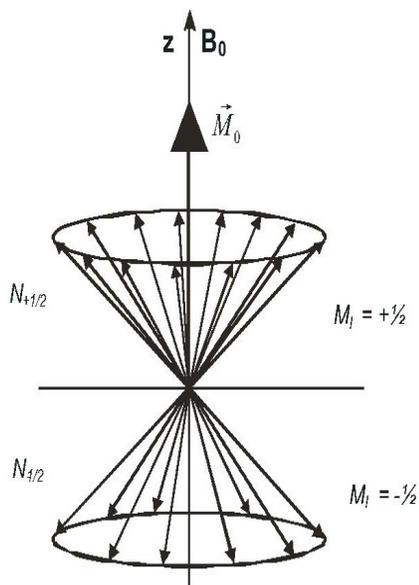


Abbildung 2.3: [6] Zufällige Phasenverteilung der magnetischen Momente im thermischen Gleichgewicht beim Wasserstoffkern mit resultierender Magnetisierung M_0 in Z-Richtung

Der Zusammenhang zwischen dieser resultierenden Magnetisierung M_z und dem statischen Magnetfeld B_0 bzw. Temperatur T lässt sich durch das Curie-Gesetz beschreiben:

$$M_z = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)}{k_B T} B_0 \quad (2.14)$$

Pulsanregung, resultierende Magnetisierung

Zwischen diesen Energieniveaus können durch Einstrahlung einer mit der gewünschten Larmorfrequenz modulierten linear polarisierten elektromagnetischen Welle Übergänge induziert werden. Die Wechselwirkung der Kernmomente der makroskopischen Probe mit dem Strahlungsfeld erfolgt nur über dessen magnetische Feldkomponente $\vec{B}_1(t)$. Die beobachtbaren Absorption- und Emissionsprozesse hängen von den Besetzungszahlen der betroffenen Energieniveaus ab; weil der energetisch tiefere Zustand im thermischen Gleichgewicht, bei Raumtemperatur und einer typischen Magnetfeldstärke von 1 Tesla etwas dichter bevölkert ist (Gl.2.11) beobachtet man einen Absorptionsprozess, wobei die Intensität des Signals proportional zu dem Unterschied der Besetzungszahlen $\Delta N = N_+ - N_-$ ist. Trotz dieser kleinen Polarisation (Gl.2.13) können in der NMR Signale beobachtet werden, da meistens makroskopische Proben (mindestens $1\mu\text{mol}$ Substanz) untersucht werden. Wegen dem großen gyromagnetischen Verhältnis werden NMR-Messungen am häufigsten mit Wasserstoffatomen durchgeführt. Der Resonanzeffekt und damit der Energietransfer kann nur dann stattfinden, wenn alleine die Oszillatorkomponente von \vec{B}_1 , die den gleichen Drehsinn wie die Spinrotation um \vec{B}_0 besitzt, wirksam wird. Das ist dann erfüllt, wenn das mit einer Frequenz $\omega \cong \omega_L$ modulierte Magnetfeld senkrecht zu \vec{B}_0 angeordnet ist. Dabei übt $\vec{B}_1(t)$ ein Drehmoment auf die makroskopische Magnetisierung

\vec{M} und dreht sie aus der z-Richtung, die jetzt mit der Larmorfrequenz um \vec{B}_0 präzediert. Außerhalb der Resonanz sind diese zwei Oszillatoren entkoppelt.

Um sie nachweisen zu können, muss die makroskopische Magnetisierung wegen ihres kleinen Wertes gegenüber B_0 aus der z-Richtung ausgelenkt werden. Das geschieht mit Hilfe eines Wechselfeldes \vec{B}_1 , wobei der Auslenkwinkel α proportional zur Einschaltzeit τ dieses Feldes ist:

$$\alpha = \omega_1 \tau = \gamma B_1 \tau \quad (2.15)$$

Wenn man in einem mitrotierenden Koordinatensystem (x' , y' , $z'=z$) das \vec{B}_1 -Feld ortsfest in x' -Richtung legt, kann man im Resonanzfall allein die Rotation der Magnetisierung um \vec{B}_1 beobachten, da die Drehung um $\vec{B}_0 \parallel z$ eliminiert wird. Diese Präzessionsbewegung um $\vec{B}_1 \parallel x'$ erfolgt in der y' - z' -Ebene mit der Frequenz $\omega_1 = \gamma B_1$, analog zu $\omega_0 = \omega_L = \gamma B_0$. Die in μs -Bereich liegenden Einschaltzeiten dieses Wechselfeldes haben dazu geführt, dass z.B. die Auslenkung um 90° als 90° -Puls bezeichnet wird. Durch Amplituden- und Dauervariation der Pulse kann man die Magnetisierung in verschiedene Nicht-Gleichgewichtszuständen versetzen. Am häufigsten angewendet sind die 90° - und 180° -Pulse, die die Magnetisierung entlang der y' - bzw. negativen z' -Achse drehen, wobei laut Gl.2.15 der 180° -Puls doppelt so lang wie der 90° -Puls ist. Durch diese Anregungspulse wird ein wohldefinierter Nicht-Gleichgewichtszustand geschaffen und man kann die Wiederherstellung des Gleichgewichtszustandes messen.

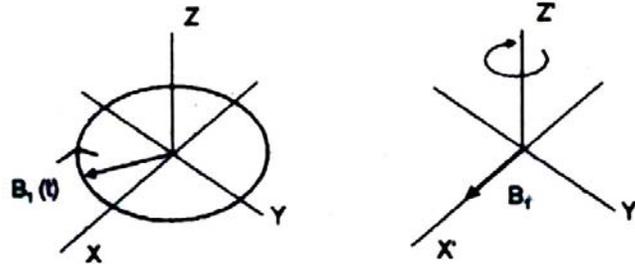


Abbildung 2.4: (Links) Laborsystem: \vec{B}_1 rotiert mit ω um die z-Achse [3, 4, 5]. (Rechts) Mitrotierender Koordinatensystem: \vec{B}_1 ist ortsfest in x' -Richtung

In diesem rotierenden System lautet, klassisch behandelt, die Bewegungsgleichung der Magnetisierung nach Bloch [7]:

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_{rot} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} + \vec{M} \times \vec{\omega} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_{eff} \quad (2.16)$$

mit:

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

Da aber das Wechselfeld \vec{B}_1 parallel zur x' -Achse und das statische Feld \vec{B}_0 parallel zur $z=z'$ -Achse sind, gilt für das effektive Magnetfeld:

$$\vec{B}_{eff} = \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right) \vec{e}_{z'} + \vec{B}_1 \vec{e}_{x'} \quad (2.17)$$

Jetzt wird klar, dass im Falle der Resonanz $\vec{\omega} = \vec{\omega}_0$ das effektive Magnetfeld nur durch \vec{B}_1 bestimmt ist, während die Rotation um \vec{B}_0 eliminiert ist und die Magnetisierung im mitrotierenden Koordinatensystem mit der Frequenz γB_1 um die x' -Achse rotiert.

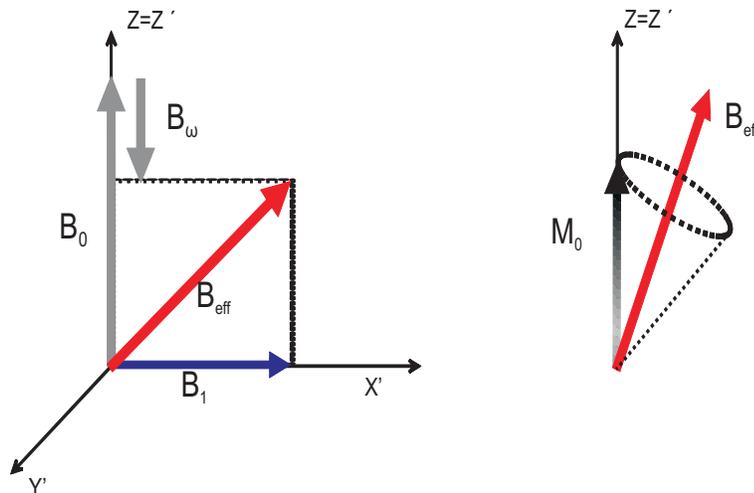


Abbildung 2.5: (Links) Im rotierenden Koordinatensystem ist \vec{B}_1 ortsfest parallel zur x' -Achse, \vec{B}_0 wird teilweise durch das \vec{B}_ω -Feld kompensiert. (Rechts) Präzession von M_0 um $B_{eff} = \vec{B}_1$ (in der $z'-y'$ -Ebene), im Resonanzfall mit der Frequenz $\omega_1 = \gamma B_1$.

2.1.2 Relaxation

Relaxationsprozesse

Anders als bei Gasen sind die Moleküle in Flüssigkeiten nicht unabhängig voneinander frei beweglich, sondern wechselwirken stochastisch miteinander. Aufgrund dieser Stöße untereinander und mit der Umgebung kommt es zu Wechselwirkung und damit zur Energieabgabe, wodurch das System ins Gleichgewicht zurückkehrt bzw. relaxiert. Die Stochastik (*random walk*) der Molekularbewegung beschreibt diese Wechselwirkungen mit Hilfe einer statistischen Funktion $G(\tau)$, abhängig von der Korrelationszeit τ_c [1]:

$$G(\tau) = G(0)e^{-|\tau|/\tau_c} \quad (2.18)$$

Für die molekulare Reorientierung in der Flüssigkeit bedeutet die Korrelationszeit τ_c die benötigte Zeit, in der die molekulare Achse ihre Richtung um den Winkel $1/2\pi$ ändert. Sie liegt im Bereich von Pico- bis Nanosekunden, für Wasser beträgt sie wenige Picosekunden. Der wichtigste intramolekulare Relaxationsmechanismus für Spin 1/2-Kerne ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den einzelnen Kernspins. Ihre theoretische Behandlung wird von der Solomon'schen Relaxationstheorie geliefert [8] unter der Voraussetzung eines konstanten internuklearen Abstandes: in einer Flüssigkeit sind die Spin 1/2-behafteten Moleküle unterscheidbar und wechselwirken wie magnetische Dipole untereinander. Dabei ist die Kreuzkorrelation σ_{IS} (I und S beschreiben die zwei Spins) eine wichtige Größe zur

Beschreibung der Wechselwirkung, die mit den Besetzungszahlen der 4 erlaubten Energieniveaus und ihren Übergangswahrscheinlichkeiten zusammenhängt. Die genaue Definition der Relaxationszeit ist von der Art der beteiligten Spins abhängig, ob sie identisch (wie im Wasser) oder unterschiedlich sind wie z.B. im Fall von paramagnetischen Anteilen.

Longitudinale Relaxation (Spin-Gitter-Relaxation)

Gemäß den Bloch-Gleichungen [9] gilt für die zeitliche Änderung der Magnetisierung:

$$\frac{dM_x}{dt} = M_y\omega - \frac{M_x}{T_2} \quad (2.19)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -M_x\omega - \frac{M_y}{T_2} \quad (2.20)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.21)$$

Unter Einfluss verschiedener Relaxationprozesse kehrt z.B. nach einem 180° -Puls das Spinsystem in den thermischen Gleichgewichtszustand der Boltzmannverteilung durch stimulierte Energieemission an das Gitter ¹ (daher der Name *Spin-Gitter-Wechselwirkung* in Festkörpern) zurück und baut die z-Komponente der Magnetisierung M_0 wieder auf. Dies geschieht wie in der Bloch-Gleichung Gl.2.21 beschrieben mit der Zeitkonstante T_1 . Dieser Wiederaufbau der Magnetisierung folgt der Exponentialfunktion:

$$M_z = M_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (2.22)$$

Die Relaxationsrate $R_1 = 1/T_1$ ist, in einem Nicht-Gleichgewichtszustand als Folge eines z.B. 180° -Pulses, proportional zu den Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den erlaubten Energieniveaus. Das bisher erwähnte vereinfachte Modell lokaler Dipolfelder im Fall der Zeeman-Wechselwirkung eines solchen lokalen Magnetfeldes mit dem äußeren statischen \vec{B}_0 , ermittelt mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie, führt zu der Abhängigkeit der Relaxationsrate $R_1 = 1/T_1$ von der Korrelationszeit [1]:

$$\frac{1}{T_1} = 4\gamma^2 M_0^2 \frac{\tau_c}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2} \quad (2.23)$$

Die Abhängigkeit der Korrelationszeit τ_c von der Viskosität η der Probenflüssigkeit ist gegeben durch die Stokes-Einstein-Debye-Relation [10]:

$$\tau_c = \frac{a\pi\eta a^3}{k_B T} \quad (2.24)$$

- a der hydrodynamische Radius des sphärischen Modellpartikels

¹Bezeichnet die gesamten Freiheitsgrade außer den Kernspinfreiheitsgrad

In Trägerflüssigkeiten kleiner Moleküle und kleiner Viskosität ist die Korrelationszeit einige Picosekunden lang, gleichbedeutend einer schnellen, feldunabhängigen Reorientierung der Molekülachse. Sowohl die Korrelationszeit als auch die Viskosität sind temperaturabhängig. Da aber für die Relaxation der longitudinalen Magnetisierungskomponente mehrere Relaxationsprozesse verantwortlich sind, die im folgenden erläutert werden, setzt sich realistisch T_1 wie folgt zusammen:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1,dip}} + \frac{1}{T_{1,quad}} + \frac{1}{T_{1,e}} + \frac{1}{T_{1,para}} + \frac{1}{\sigma_{IS}} + \frac{1}{T_{1,X}} \quad (2.25)$$

- $T_{1,dip}$ ist der Beitrag durch die dipolare Wechselwirkung,
- $T_{1,quad}$ kommt von der Quadrupolwechselwirkung, die allerdings nur bei Kernen mit $I > \frac{1}{2}$ auftritt,
- $T_{1,e}$ kommt durch der Wechselwirkung mit den Elektronen zustande,
- $T_{1,para}$ rührt von der Wechselwirkung mit paramagnetischen Verunreinigungen her,
- σ_{IS} ist der Anteil der Kreuzrelaxation,
- $T_{1,X}$ ist die Folge der sogenannten anormalen Relaxation bei hohen Temperaturen.

Relevant für solche einfachen Flüssigkeiten wie Wasser, Glycerin oder Ethanol sind die auf dipolare, paramagnetische und kreuzrelaxationsbewirkende Wechselwirkungen herrührende Relaxationen. Im Wasser dauert diese Relaxation ca. 3 Sekunden. [2]

Transversale Relaxation (Spin-Spin-Relaxation)

Wie schon beschrieben, kann man die Magnetisierung mit Hilfe des zu \vec{B}_0 senkrecht eingestrahlten \vec{B}_1 -Wechselfeldes unter den oben genannten Bedingungen um beliebige Winkel aus der z-Richtung auslenken. Nach einem 90° -Puls wird die freie Präzession der Magnetisierung um \vec{B}_0 in der x-y-Ebene (Laborsystem) mit anschließendem Rückkehr in die Gleichgewichtslage durch Relaxationsprozesse in einer ortsfesten Spektrometerspule beobachtet. Sie ist senkrecht zum statischen Feld angeordnet und sowohl Sender für den Anregungspuls als auch Empfänger für das Antwortsignal. Die in der Spule induzierte Wechselspannung ist proportional zu der rotierenden Magnetisierung. Verstärkt und mit einer Anregungsfrequenz ω_a phasenempfindlich gemischt, oszilliert das resultierende Signal mit der Differenzfrequenz $\omega_L - \omega_a$, die im Niederfrequenzbereich liegt. Die zeitliche Signalabnahme wird durch die folgende Funktion beschrieben:

$$M_{y'}(t) = M_0 e^{-t/T_2} \cos(\omega_L - \omega_a)t \quad (2.26)$$

Die zeitliche Signalabnahme nach einem 90° -Puls wird als FID (*Free Induction Decay*) bezeichnet.

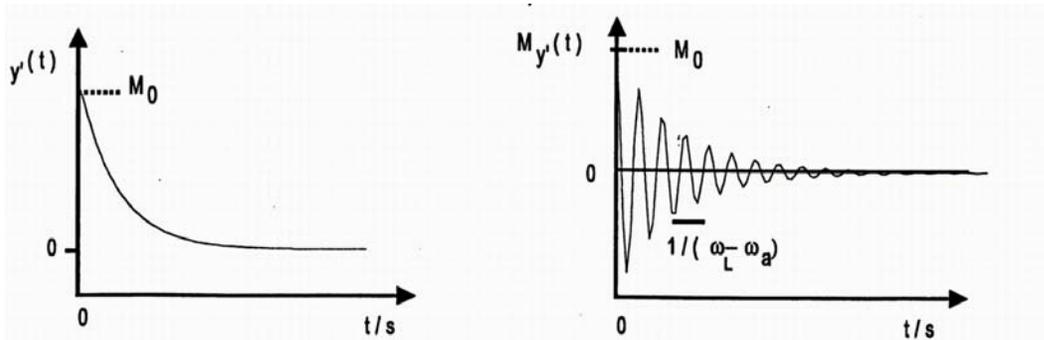


Abbildung 2.6: (a) FID nach 90°-Puls.(b) FID nach 90°-Puls mit der Differenzfrequenz $\omega_L - \omega_a$

Die Gleichungen Gl.2.19 und Gl.2.20 beschreiben die Bewegung der x- und y-Komponente der Magnetisierung, wobei jeweils der erste Term der Gleichung die Bewegung im mitrotierenden Koordinatensystem und der letzte Term den exponentiellen Zerfall bis hin zum Gleichgewicht $M_x, y = 0$ darstellen. Dieser Zerfall wird durch die Zeitkonstante T_2 beschrieben, die die Zeit angibt, während der individuelle Kernspinnmomente, die zu den x- und y-Komponente der Magnetisierung beitragen, aufgrund geringfügig verschiedener Präzessionsfrequenzen mit der Zeit aus der Phase laufen. Die Fouriertransformation dieser Exponentialfunktion ist eine Lorentzkurve mit der Halbwertsbreite $\Delta\nu \propto 1/T_2$, anhand deren man die Relaxationszeit T_2 messen kann. In der folgenden Abbildung sind die Exponential-Funktion des Zerfalls und ihre Fourier-Transformation dargestellt.

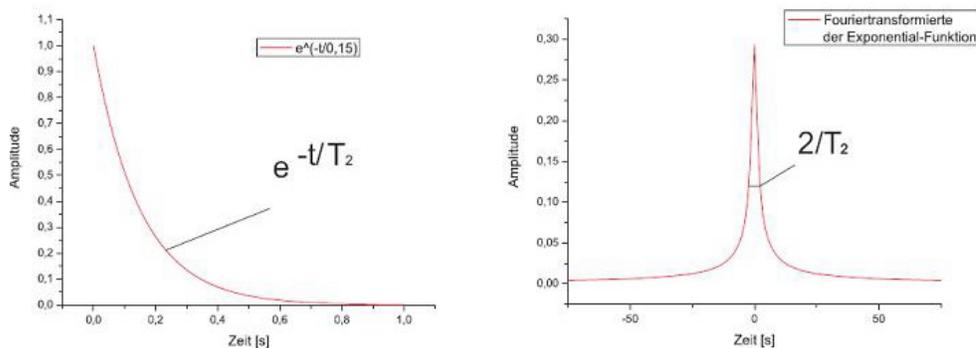


Abbildung 2.7: Die Exponential-Funktion des Zerfalls der transversalen Magnetisierung und ihre Fourier-Transformation (Lorentzkurve).

Je kürzer T_2 ist, desto schneller nimmt das Signal ab und die Linienbreite im Frequenzspektrum, bei konstant bleibendem Flächenintegral, zu. Dabei ist zu beachten, dass die Linienbreite nicht nur durch die transversale Relaxation sondern u.a. auch durch Inhomogenitäten des äußeren statischen Magnetfeldes im Probevolumen bestimmt ist. Durch Erzeugung eines sehr homogenen Magnetfeldes und mittels bestimmten Pulssequenzen ist es dennoch eine realistische T_2 -Messung möglich.

Anders als bei der longitudinalen Relaxation, verläuft die transversale Relaxation ohne Energieaustausch mit der Umgebung, sondern nur über die Spinfreiheitsgrade (*Spin-Spin-Relaxation*). Die transversale Relaxation ruft den Verlust der Phasenkohärenz in der Spin-Bewegung hervor. Die in der unteren Abbildung angedeutete Dephasierung und damit Abnahme von $M_{y'}$ wird in einem perfekt homogenen Magnetfeld durch die transversale (senkrecht zum B_0 -Feld) Relaxation bewirkt.

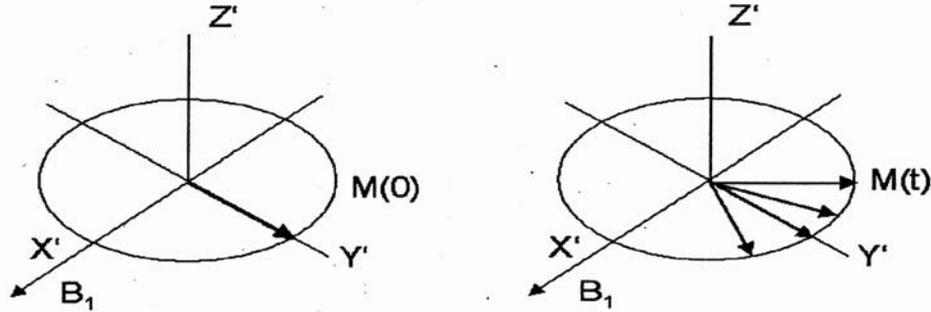


Abbildung 2.8: (Links) Ausgangssituation nach 90° -Puls: $M_{y'} = M_0, M_{x'} = M_{z'} = 0$. (Rechts) Dephasierung der Magnetisierung in der x' - y' -Ebene kurzer Zeit nach dem 90° -Puls [3, 4, 5]

Da aber das Magnetfeld Inhomogenitäten besitzt, dephasiert die Magnetisierung mit einer anderen Relaxationszeit T_2^* [2]:

$$\frac{1}{2T_2^*} \cong \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2'} + \gamma\Delta H_0 \quad (2.27)$$

Somit hängt die transversale Relaxationszeit von der longitudinalen Relaxation T_1 , von der Relaxation aufgrund Dipolwechselwirkungen T_2' und von den Magnetfeldinhomogenitäten ΔH_0 ab. Mit Verbesserung der Feldhomogenität wächst T_2^* , bis sie annähernd den T_2 -Wert erreicht. Es gilt $T_1 \gg T_2^*$ für die meisten Festkörper und $T_1 \approx T_2^*$ für die meisten Flüssigkeiten. Die Abhängigkeit dieser Relaxationszeit von der Korrelationszeit der Flüssigkeit ist etwas komplizierter [1]:

$$\frac{1}{T_2} = 2\gamma^2 b^2 \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2} + \tau_c \right) \quad (2.28)$$

2.1.3 Signalverarbeitung

Fourier-Transformation und FFT

Mit dem Vorteil, dass beide äquivalente Informationen enthalten, lassen sich die Frequenz- und Zeitdomäne mittels der mathematischen Prozedur der Fourier-Transformation ineinander überführen. Die Fourier-Transformation des FID's liefert das komplexe Frequenzspektrum $S(\omega)$:

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} FID e^{-i\omega t} dt \quad (2.29)$$

und umgekehrt

$$FID(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega) e^{+i\omega t} d\omega \quad (2.30)$$

Der Realteil des Integrals in der Gl.2.30 ergibt als Absorptionssignal eine Lorentzkurve:

$$S(\omega)_{real} = M_0 \frac{T_2}{1 + T_2^2 [(\omega_L - \omega_a) - \omega]^2} \quad (2.31)$$

Die Fast-Fourier-Transformation (FFT) ist die numerische, Computer-gestützte, zeitsparende Berechnung der Fourier-Transformation, die auch zur Analyse der NMR-Messungen herangezogen wird.

Digitalisierung

Die Digitalisierung des Signals erfolgt mittels eines Digitalscopes unter Berücksichtigung des Nyquist-Theorems, das heißt, es wurde entsprechend der aufgenommenen Frequenz die Digitalisierungsrate gewählt:

$$DW = \frac{1}{2SW} = \frac{1}{f} \quad (2.32)$$

Hier bedeuten

- *DW dwell time*, Intervallbreite
- *SW spectral with*, Breite des spektralen Bereichs
- *f* Nyquist-Frequenz ; Digitalisierungsrate

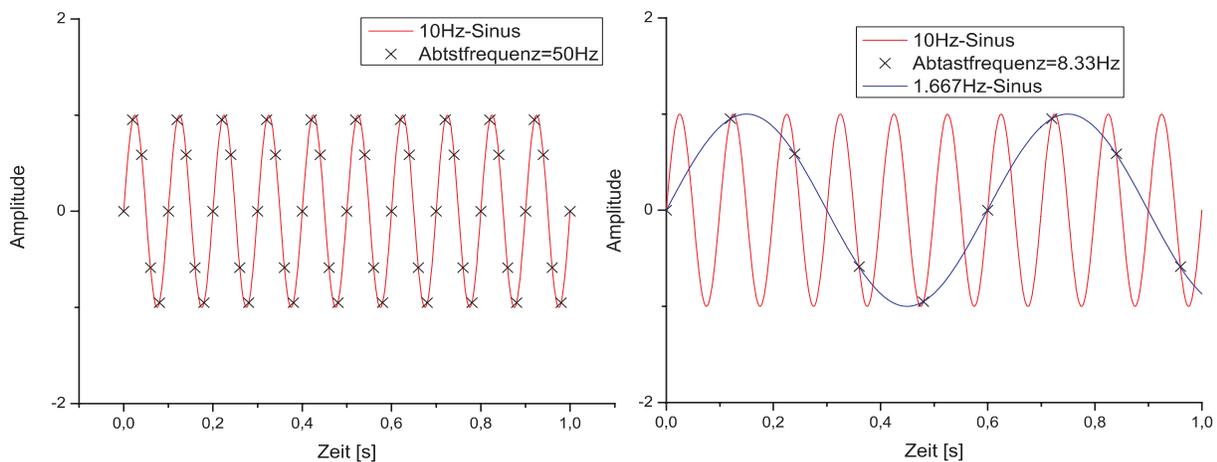


Abbildung 2.9: [6] (Links) Die Originalfrequenz von 10Hz wird bei einer Abtastfrequenz von 50Hz problemlos wiedergegeben. (Rechts) Bei einer Abtastfrequenz von 8,33Hz erscheint die 10Hz Frequenz als 1,667Hz Frequenz. Nach dem Abtasttheorem muss die Abtastfrequenz mindestens zweimal so hoch sein wie die Frequenz, die dargestellt werden soll.

Weil die typischen NMR-Frequenzen im Bereich Hunderter MHz liegen und keine solchen schnellen ADCs gibt, um sie in der für die NMR notwendige Digitalisierung zu bearbeiten, mischt man diese Hochfrequenz in einem sogenannten Mixer phasenempfindlich zu einer Niederfrequenz. Das ist deshalb möglich, weil relativ zu der hohen NMR-Frequenz die Frequenzbreite der Spektren klein ist. Der Mixer gibt die Summe und die Differenz der Input-Frequenzen an, wobei nur die Niederfrequenz durch den nachstehenden Tiefpass-Filter durchgelassen wird.

Als Beispiel weisen die 10 ppm des Wasserspektrums bei einer NMR-Frequenz von 40 MHz (von 40,0000 bis 40,0004 MHz) ca. 400 Hz Linienbreite auf. In diesem Fall wird eine Mischfrequenz von 40,0002 MHz gewählt, sodass man nach dem Mischen einen Niederfrequenzbereich -200 bis +200 Hz erhält. Entsprechend der Digitalisierung des Signals entsteht aus dem Fourier-Integral eine Fourier-Reihe, die mittels Cooley-Tukey-Algorithmus und der FFT mit dem Computer berechnet wird. Eine Fourier-Reihe, die mittels Cooley-Tukey-Algorithmus und der FFT mit dem Computer berechnet wird.

Puls-NMR

Der große Vorteil der Puls-NMR gegenüber der CW-NMR (aus dem Englischen *Continuous Wave*) liegt darin, dass nicht nur eine einzige Spektrallinie, sondern ein komplettes NMR-Spektrum mit verschiedenen Signalkomponenten angeregt werden kann. Mathematisch werden solche Pulse, während denen das B_1 -Feld angeschaltet ist, in die Datenanalyse als Rechteckfunktionen miteinbezogen: $B_1(t) = B_1$ für $0 \leq t \leq T$ und $B_1(t) = 0$ sonst. Die Fouriertransformation dieser Funktion ist:

$$B_1(\omega) = \int_0^T B_1(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.33)$$

mit dem Realteil des gelösten Integrals als Frequenzspektrum:

$$B_1(\omega) = B_1 \frac{\sin \omega T}{\omega} \quad (2.34)$$

Somit bestimmt die Länge des Anregungspulses die homogen anregbare Breite des Signals. Üblich sind Pulslängen von einigen μs (90° -Puls 10-20 μs). Die Fouriertransformierte eines Rechteckfensters ist, bis auf eine Konstante, eine Sinc-Funktion. Aber das NMR-Signal ist das Produkt aus einer Cosinus-Funktion und einem Rechteckfenster. Die Fouriertransformierte dieses Produktes ist die Faltung aus einer Delta-Funktion und der Sinc-Funktion. Das bedeutet, sie ist eine Sinc-Funktion, deren Maximum sich an der Position der Frequenz der Cosinus-Funktion befindet. Die Fourier-Transformation dieser Funktionen und ihre Faltung sind in der Abb.2.10 dargestellt.

Das Flächenintegral im Frequenzspektrum ist proportional zur Anzahl der signalgebenden Atome. Bei unterschiedlicher Umgebung des Atomkerns oder Wechselwirkung dessen mit Nachbarkernen oder Elektronenhüllen kommt es zu einer charakteristischen Verschiebung der Resonanzlinien (Aufspaltung in Peaks), chemische Verschiebung genannt, die Aufschlüsse über die Bindung des untersuchten Atoms im Molekül oder zwischenatomaren Wechselwirkungen geben kann.

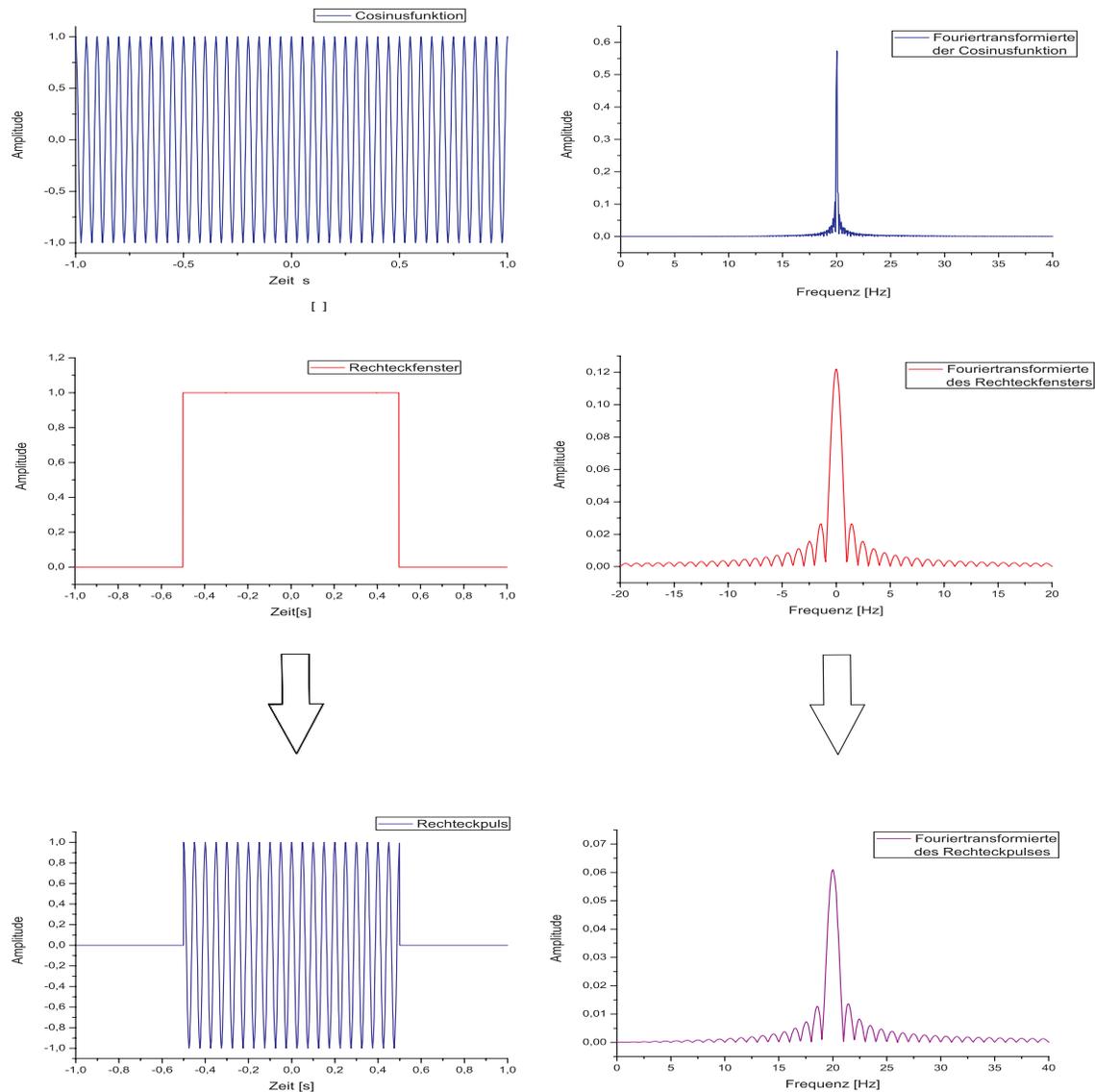


Abbildung 2.10: [6] (Links) Oben sieht man eine Cosinus-Funktion mit Frequenz $f=20$ Hz, in der Mitte ein Rechteckfenster mit Breite $\Delta t = 1$ s und unten das Produkt aus beiden Funktionen. (Rechts) Hier sind die dazugehörigen Fouriertransformierten zu sehen. Für den Cosinus ergibt sich theoretisch eine Delta-Funktion (hier nur annähernd, da kein unendlich langer Cosinus benutzt wurde), für das Rechteckfenster eine Sinc-Funktion mit Maximum bei 0 Hz. Die Faltung aus beiden ist ebenfalls eine Sinc-Funktion, nun aber mit Maximum bei der Frequenz der Cosinus-Funktion (20 Hz).

S/N-Verhältnis und seine Verbesserung

Leider werden nicht nur die von dem Zerfall der Magnetisierung herrührenden Signale registriert, sondern auch Rauschen, dessen Quellen u.a. in der Elektronik (Verstärker, Hochfrequenzgenerator, Bandfilter, Computer) zu finden sind. Mittels mathematischer Gewichts- und Filterfunktionen wird das Signal/Rausch Verhältnis deutlich verbessert. Hinzu kommt die so genannte *average* der Spektren, die Mittelung über den in kurzen Zeitabständen registrierten Spektren. Dabei nutzt man die Tatsache aus, dass im Gegensatz zum Rauschen das Signal phasenstabil bleibt und damit konstruktiv aufsummiert wird, wohin gegen das Rauschen sich ausmittelt. Auch die Acquisitionszeit (Daten-Registrierungsdauer) einzelnen Spektren soll möglichst klein gehalten werden, um zu vermeiden, dass nach Abklingen des FIDs noch Rauschen registriert wird. Näheres zu diesem Thema kann der Leser unter [2] finden.

2.1.4 Pulssequenzen der NMR zur Messung der Relaxationszeiten

Wie in allen Bereichen der NMR, erfuh auch die Methodik der Relaxationszeit-Messung eine enorme Entwicklung und findet heutzutage Anwendung besonders in der Beschreibung der lokalen Reorientierungsbewegung der Molekülen oder der Dynamik von komplexen biologischen Systemen.

T_1 -Messung

Eine der am häufigsten verwendeten Pulssequenzen zur Messung der T_1 -Relaxationszeit ist die *Inversion Recovery Sequence*, die mit einem 180° -Inversionspuls beginnt. Dieser erzeugt den zur Messung des Zerfalls der longitudinalen Magnetisierungskomponente notwendigen Nicht-Gleichgewichtszustand, der der Gl.2.22 während einer Relaxationsperiode τ genügt. Der anschließend folgende 90° -Puls erzeugt die messbare Magnetisierung in der x-y-Ebene.

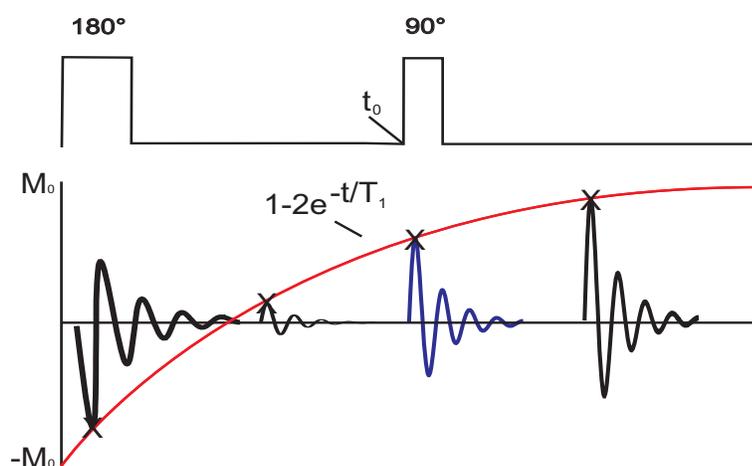


Abbildung 2.11: Inversion Recovery Sequenz und die Zeitentwicklung der longitudinalen Komponente der Magnetisierung

Die zeitliche Entwicklung dieses Signals nach Variation der Relaxationsperiode τ (delay zwischen den zwei nacheinander folgenden Pulsen) hilft zur Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit T_1 in folgender Weise: die Amplituden der Peaks gemessen nach der Signalverarbeitung hängen von der gewählten Relaxationsperiode τ ab und ergeben einen exponentiellen Verlauf für die Wiederherstellung der longitudinalen Magnetisierung vom Nicht-Gleichgewichtszustand am Anfang des Messzyklus bis hin zum Gleichgewichtszustand. Wenn für $\tau = 0$ die Amplitude den Wert $-A$ hatte, verschwindet sie zu einem Zeitpunkt τ (auch Nulldurchgang genannt), um bei einer Dauer von $\tau \gg T_1$ den Wert des Gleichgewichts A anzunehmen. Durch das Anfiten der folgenden Exponentialfunktion an die verschiedenen Amplituden $A(\tau)$ kann die Relaxationszeit T_1 bestimmt werden:

$$A(\tau) = A(\tau = 0)(1 - 2e^{-\tau/T_1}) \quad (2.35)$$

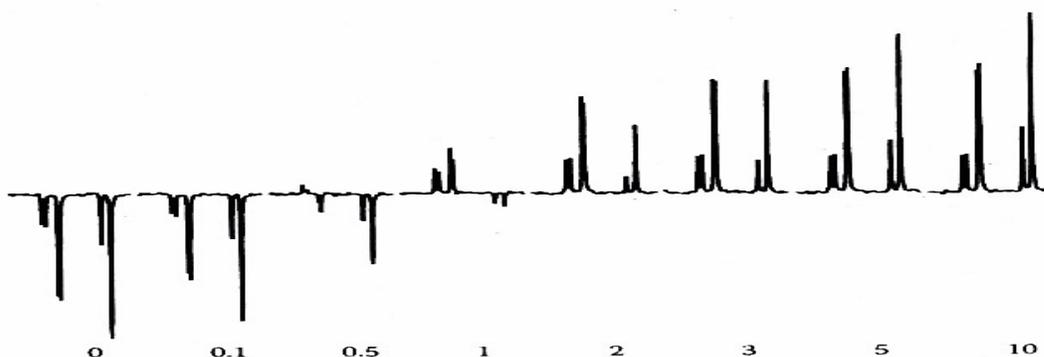


Abbildung 2.12: Als Beispiel ist hier die T_1 -Relaxation von ^{13}C in einer komplexen DMPC-Lösung dargestellt, die mit der Inversion Recovery Sequenz für acht verschiedenen Relaxationsperioden τ gemessen wurde

T_2 -Messung

Wie es aus den Bloch-Gleichungen ersichtlich, hängt die Linienbreite der Lorentzkurve von der transversalen Relaxationszeit T_2 ab: $\Delta\nu = 1/\pi T_2$, so dass diese zur Bestimmung der T_2 herangezogen werden kann. Dabei entsteht eine große Unsicherheit, dadurch dass diese über das ganze Probenvolumen gemessenen Linienverbreiterung nicht nur auf transversaler Relaxation, sondern auch auf Inhomogenitäten des äußeren statischen B_0 -Feldes zurückzuführen ist. Die schon lange bekannte T_2 -Pulssequenz, die *Spin-Echo-Sequenz* setzt darauf, die so entstandene Unsicherheit zu eliminieren. Das geschieht anhand einer 90° - 180° -Pulsfolge: nach dem ersten 90° -Puls präzediert die erzeugte transversale (in x-y-Ebene) Magnetisierung aufgrund vorhandener Feldinhomogenitäten innerhalb einzelner Volumenelemente des Probenvolumens (Isochromaten) mit etwas verschiedenen Frequenzen und führt zu Dephasierung (Auseinanderlaufen) bzw. zum Verschwinden der makroskopischen Magnetisierung. Wenn aber jetzt nach einem Zeitdelay τ einen 180° -Puls auf die Probe wirkt, laufen die Spinisochromaten in gleicher Weise, in der sie vorher auseinander liefen, wieder aufeinander zu, so dass nach der gleichen Zeit τ (halber Echozeit) nach

dem 180° -Puls alle Spins rephasieren und eine messbare makroskopische Magnetisierung in Form eines Echos entsteht. Die folgende Abbildung verdeutlicht diesen Prozess.

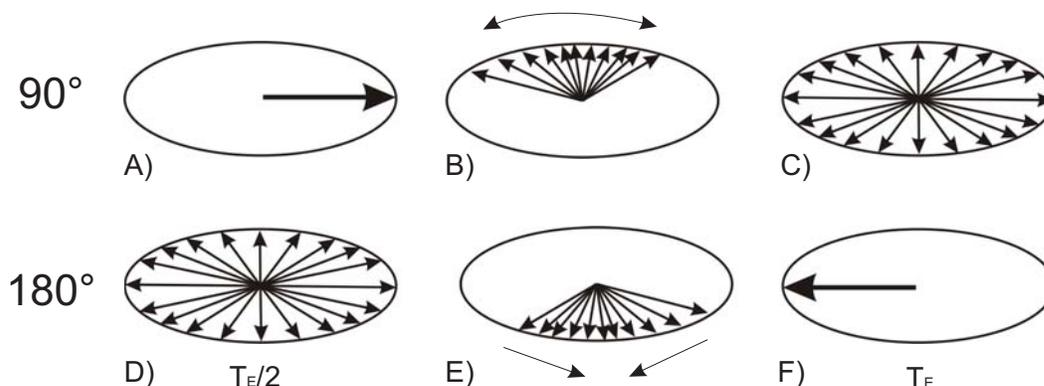


Abbildung 2.13: [6] (A) Nach dem 90° -Puls präzedieren alle Spinisochromaten in Phase. (B) Durch die Magnetfeldinhomogenitäten fächern sie allmählich auf. Die Amplitude des Signals nimmt dadurch ab. (C) Komplette Dephasierung. Die Magnetisierung hat keine Komponente mehr in der x-y-Ebene. (D) Durch den 180° -Puls nach der halben Echozeit werden alle Spinisochromaten gespiegelt. (E) Die Spinisochromaten sind teilweise wieder zusammengelaufen und die Magnetisierung hat wieder eine Komponente in der x-y-Ebene und das Echo entsteht. (F) Komplette Rephasierung und maximale Echo-Amplitude

Der Zusammenhang dieses Prozesses mit der zu messenden transversalen Relaxationszeit T_2 ist durch das folgende Schema dargestellt.

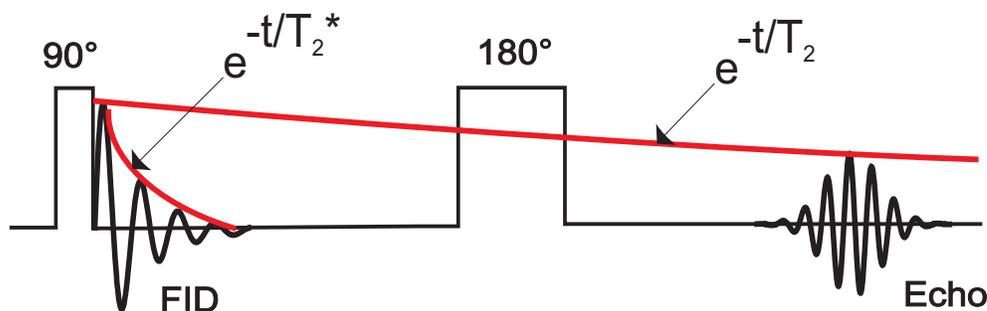


Abbildung 2.14: Spin-Echo-Sequenz und Zeitentwicklung der transversalen Magnetisierungskomponente

Wie schon beschrieben, nimmt aufgrund von Feldinhomogenitäten das FID-Signal exponentiell mit der Zeitkonstanten T_2^* statt T_2 (Idealfall ohne Feldinhomogenitäten) ab. Eine gute T_2 -Bestimmung anhand dieser Pulssequenz erfolgt deshalb mit möglichst homogenem Magnetfeld. Nach der Echozeit (2τ) sind alle Spinisochromaten rephasiert mit Ausnahme derer, die durch die transversale Relaxation verloren gehen, aufgrund deren das Echosignal eine geringere maximale Amplitude aufweist.

2.1.5 Die Auswirkung der Diffusion auf die Relaxationszeit

Die Diffusion ist bei Flüssigkeiten von großer Bedeutung, da hier die Moleküle eine wesentlich höhere Beweglichkeit als in Festkörpern haben. Gerade bei Messungen mit Hilfe der Echosequenz, wirkt sich die Bewegung besonders stark aus, da die Dephasierung und Rephasierung nicht am gleichen Ort stattfinden. Das hat bei einem inhomogenen Magnetfeld zur Folge, dass die Echoamplitude abnimmt. Die Relaxationsrate ist proportional zu den Magnetfeldinhomogenitäten.

Ist die Diffusionsrate $1/\tau_D \gg \Delta\omega$ bzw. $\tau_D\Delta\omega \ll 1$, dann ist die Diffusion schnell im Vergleich zur räumlichen Änderung des Feldes und das System befindet sich in einem Zustand, in dem Feldstörungen durch Bewegungen ausgemittelt werden (*motionally narrowed regime*). Die so genannte *outer sphere* Relaxationstheorie berechnet hier die Relaxationsrate ($R_2 = 1/T_2$) als umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizienten D und proportional zum Quadrat der Feldstärke. [11]

Im Fall langsamer Diffusion ($\tau_D\Delta\omega \gg 1$) kann die Relaxation durch die Bewegung eines Spinensembles in einer Verteilung statischer Gradienten beschrieben werden. Anders als im vorherigen Fall, nimmt hier die Relaxationsrate linear mit der Diffusion zu. Die analytische Beschreibung des dritten Falles, wenn $\tau_D\Delta\omega \approx 1$ gilt, ist recht kompliziert. Hierzu gibt es aber aufgrund seiner großen Bedeutung für die Medizin (biologische Gewebe) trotzdem Untersuchungen, die auf numerischen Simulationen basieren. [12]

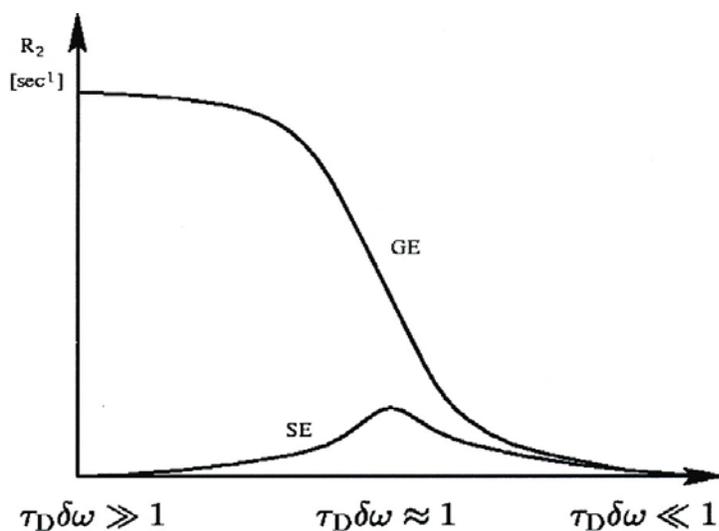


Abbildung 2.15: Einfluss der Diffusionsgeschwindigkeit auf die transversale Relaxationsrate R_2

Die Spin-Echo-Methode eignet sich hervorragend zur Untersuchung dieser interessanten Effekte der Diffusion der Moleküle innerhalb der Probe, getrennt von denjenigen aufgrund der Feldinhomogenitäten. Dabei werden zwei Gradientenpulse in Richtung des statischen Magnetfeldes B_0 vor und nach dem 180° -Puls eingeschaltet und den Verlust der Echoamplitude als Funktion der Gradientenpuls-Amplitude und -Länge gemessen. Die obere Abbildung verdeutlicht die Abhängigkeit der Relaxationsrate R_2 von der Diffusionsge-

schwindigkeit: R_2 wird für die Gradientenechomethode (GE) ausgehend vom Maximalwert bei vernachlässigbarer Diffusion $\tau_D \Delta\omega \gg 1$ (statischer Grenzfall) mit zunehmender Diffusionsgeschwindigkeit immer weniger von Magnetfeldinhomogenitäten beeinflusst und läuft im *motional narrowing*-Grenzfall mit der Relaxationsrate für die Spinechomethode (SE) zusammen. Wenn die Diffusion so langsam ist, dass die gesamte Magnetisierung mit der Spinechomethode rephasieren kann, dann verursachen die Magnetfeldinhomogenitäten im Gradientenecho trotzdem einen Signalverlust. Mit der Spinechomethode zeigt die Relaxationsrate auch in statischem Grenzfall keinen Einfluss durch die Inhomogenitäten und hat ein Maximum bei mittleren Diffusionsraten. Das erklärt, warum sich bei typischen Diffusionsraten z.B. im Gewebe ($\tau_D \Delta\omega \approx 1$) ein wesentlich größerer Einfluss von Magnetfeldinhomogenitäten auf T_2^* mit der Gradientenechomethode (GE) als auf T_2^* der Spinechomethode (SE) zeigt. [13]

2.2 Ultraschall

2.2.1 Physikalische Kenngrößen

Als Ultraschall bezeichnet man alle elastische, harmonische, dreidimensionale Wellen mit Frequenzen von 20 kHz bis zu 1 GHz und damit oberhalb der menschlichen Hörschwelle. Anders als die elektromagnetische Welle (Licht), die sich auch im Vakuum ausbreiten kann, sind diese Schwingungswellen Medium-abhängig: sie regen die Atome und Moleküle des Mediums zu Schwingungen (Bewegung um ihre Ruhelage) an, die sich unterschiedlich fortpflanzen; in Flüssigkeiten und Gasen nehmen sie nur die Form von Longitudinalwellen (parallel zur Ausbreitungsrichtung) und in Festkörpern, wegen der zur Volumen-zusätzlichen Formelastizität (Vorhandensein der Scherkräfte), auch die von Transversalwellen (senkrecht zur Ausbreitungsrichtung) oder Torsionswellen (unter einem anderen Winkel als 0° oder 90° zur Ausbreitungsrichtung) an. Trotz des Unterschieds weisen Ultraschallwellen ähnliche Eigenschaften wie das Licht auf: Reflexion, Brechung, Beugung und Streuung an Grenzflächen zwischen Medien verschiedener akustischer Merkmale, Interferenz mehrerer Wellen und Absorption in Medium.

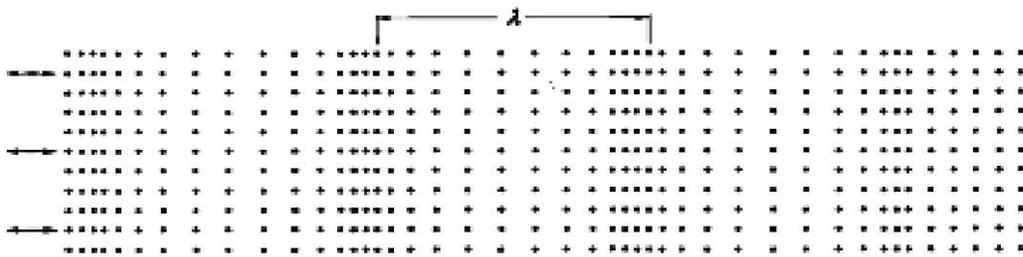


Abbildung 2.16: Die Longitudinal- oder Druckwelle.

Die Longitudinalwelle bewegt sich durch alternierende Dichtezunahme und Dichteabnahme fort. Dabei schwingt jedes Teilchen der Materie in Ausbreitungsrichtung um seine Ruhelage mit der Frequenz $f = c/\lambda$. Die Teilchen schwingen aufgrund der Transversalwelle mit der gleichen Frequenz um ihre Ruhelage wie bei der Druckwelle, die Bewegung findet aber senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Transversalwelle statt.[6]

In der folgenden Abbildung sind die wichtigsten Kenngrößen der Ultraschallwelle bildlich dargestellt.

- Der Schallausschlag ξ ist die Amplitude, mit der sich die Teilchen aufgrund des Schalls bewegen
- Die Schallschnelle ν ist die Teilchengeschwindigkeit
- Der Schalldruck p ist der Druck im Schallfeld, dichteabhängig

Diese Schallgrößen setzen sich jeweils aus einem räumlichen, bzw. zeitlichen Mittelwert, dem Ruhewert, und einem Wechselwert zusammen, wobei die Ruhewerte nur einen indirekten Einfluss (z.B. Dopplereffekt) haben. Eine wichtige Materialeigenschaft für die

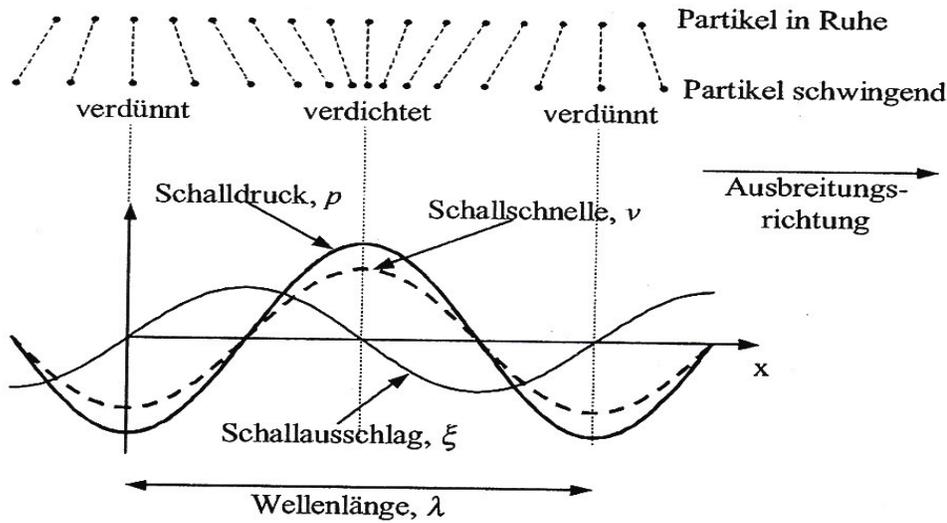


Abbildung 2.17: Ausschlag, Schnelle und Druck vom Schall am Beispiel einer Sinuswelle

Schallausbreitung bzw. Reflexion an Grenzflächen zwischen Medien, ist die Schallgeschwindigkeit c . Ihre Abhängigkeit von der Frequenz und Amplitude wird als Dispersion bezeichnet. Die folgende Gleichung zeigt den Zusammenhang zwischen dem Schalldruck p , -Frequenz f , -Kennimpedanz Z und -Ausschlag ξ :

$$p = 2\pi f Z \xi = \omega Z \xi \quad (2.36)$$

Weitere wichtige Schall-Kenngrößen sind:

- Schallfluss $q = \nu S$ das durch die Strömungsquerschnittsfläche S bewegte Volumen
- Schallimpedanz $Z = p/\nu = \rho c$, Charakteristik des Schallmediums, dabei ist ρ die Dichte des Mediums
- Schallintensität $J = \tilde{p}\tilde{\nu} = \frac{\tilde{p}^2}{Z} = \tilde{\nu}^2 Z$ als Produkt der Effektivwerte von Schalldruck und -Schnelle und ist die Leistungsdichte (Leistung pro Flächenelement)
- Schalleistung $P = JS = \tilde{p}\tilde{\nu}S$ als die Schallenergie, die pro Zeiteinheit durch eine senkrecht zur Schallrichtung stehende Fläche S strömt

Aufgrund dieser Zusammenhänge und der Abhängigkeit des Transmissionskoeffizientes von den Schallimpedanzen gilt für eine optimale Schalleitung von einem Medium ins andere (Minimum an Schallintensitätsverlust, keine Reflexion an der Grenzfläche) die Forderung an diese Medien, dass sie ähnliche Schallimpedanzen haben sollen. In der unten stehenden Tabelle sind einige im Rahmen dieser Diplomarbeit verwendeter Materialien und ihre akustischen Eigenschaften dargestellt.

Eine gute Schallübertragung erfolgt zwischen Aluminium und Quarz, da sie ähnliche Schallimpedanzen aufweisen.

Die Verwendung von Gelen bei der diagnostischen Ultraschalluntersuchung in der Medizin erfüllt den Zweck der Verbesserung der Schalleitung.

Material	c_{trans} [m/s]	c_{long} [m/s]	ρ [kg/m ³]	Z [10 ³ kg/ms ²]
Aluminium	3130	6320	2700	17064
Glas	2560	4260	3600	15336
Luft	-	333	0	1
Motorenöl	-	1740	870	1514
Quarzglas	3515	5570	2600	14482
Wasser	-	1480	1000	1480
Teflon		1520	2170	3298

Tabelle 2.2: Die Schalleigenschaften einiger Materialien. Da in Flüssigkeiten und Gasen keine Transversalwellen auftreten, fehlen hier die Angaben für c_{trans} (abgesehen vom nicht-ermittelten Wert für Teflon). (ZITAT KRAUTKRÄMER)

2.2.2 Ultraschallerzeugung

Durch die Umkehrung des seit dem 19. Jahrhundert von den Brüdern Jacques und Pierre Curie entdeckten Piezo-Effektes können Materialien mit unsymmetrischem Kristallgitter zu Schwingungen angeregt werden, deren Frequenz für ein gegebenes Material von der Schallgeschwindigkeit und der Dicke des Materials abhängt. Dieser Effekt beschreibt die Auswirkung mechanischen Drucks auf solchen Materialien in Form von elektrischer Spannung: durch gerichtete Verformung eines Kristalls bilden sich mikroskopische Dipole, die aufsummiert zu einer makroskopisch messbaren elektrischen Spannung führen. Umgekehrt kann durch Anlegen einer elektrischen Spannung der Kristall verformt und zu Schwingungen angeregt werden. Für die Ultraschallerzeugung (Frequenzen zwischen 20 KHz und 1 GHz) eignen sich unter bestimmten Bedingungen (z.B. unter einer kritischen Temperatur, nach Polarisation) Kristalle wie Turmalin, Bariumtitanat ($BaTiO_3$), die Piezo-Keramiken Blei-Zirkon-Titanat (PZT) ebenso wie Quarz (SiO_2) aus dem Grunde, weil sie eine polare Achse (ohne symmetrie-äquivalente Achse in umgekehrter Richtung) und damit ein permanentes elektrisches Dipolmoment besitzen.

2.2.3 Das Schallfeld

Hat ein piezoelektrisches Material, z.B. eine PZT-Keramik, eine Dicke von $\lambda/2$, dann ist die Bedingung einer stehenden Welle mit Frequenz $f = c/\lambda$ erfüllt.

In Abb.2.18 ist ein vereinfachtes Schallfeld für einen kreisförmigen Ultraschallmitter mit Durchmesser D , der im Dauerbetrieb sendet, dargestellt. Das Schallfeld ergibt sich aus der Überlagerung aller nach dem Huygenschen Prinzip entstehenden Kugelwellen.

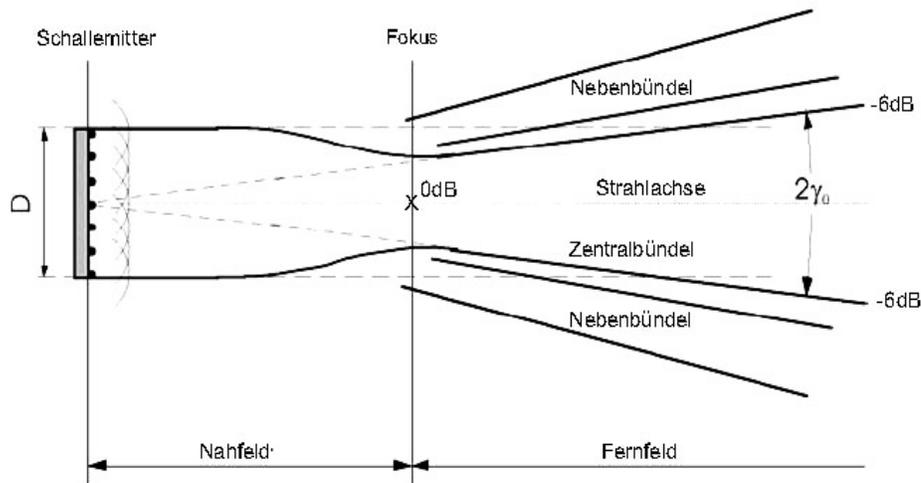


Abbildung 2.18: Das Schallfeld eines kontinuierlich betriebenen kreisförmigen Ultraschallmitters.

Der Bereich unmittelbar vor dem Emitter, gekennzeichnet durch starke Druckschwankungen, wird als Nahfeld bezeichnet und es ist durch den Fokus begrenzt, bei dem das Schallbündel stark eingeschnürt ist. Das entsprechende Fernfeld besteht aus einem Zentralbündel mit Öffnungswinkel γ_0 und sich anschließenden Nebebündeln (hier nur das 1. dargestellt) [Graz TYP].

Optimale akustische Eigenschaften eines Emitters sind kleine Druckschwankungen in einem kurzen Nahfeld und einem homogenen Fernfeld ohne Nebebündeln, die beim gepulsten Betrieb eines Emitters kleinen Durchmessers gewährleistet sind.

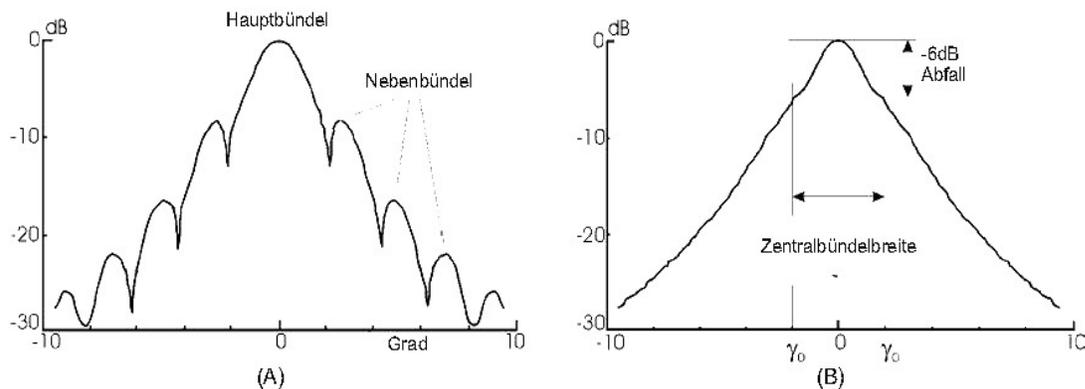


Abbildung 2.19: Die Winkelabhängigkeit der Schallamplitude im Fernfeld für einen kontinuierlich betriebenen Emitter (A) und für einen gepulsten (B).

Die in der Abb.2.19 dargestellten Winkelabhängigkeit der Schallamplitude im Fernfeld weist beim gepulsten Betrieb des Emitters keine Nebebündeln und damit keine Druck-

Nebenminima mehr auf. Mit einer kurzen Pulsdauer werden die starken Druckschwankungen im Nahfeldbereich weitgehend unterdrückt. Die Abbildung 2.20 zeigt diese Auswirkung der Steuerpulslänge auf das Nahfeld. Die Merkmale der räumlichen Ausdehnung des Schallfeldes beim Durchgang durch Materie werden durch Absorptions- und Reflexionseffekte bestimmt (unter α zusammengefasst), so dass die Schallamplitude, und damit die Schallintensität, sich als eine Funktion der Entfernung z vom Emitter darstellen lässt:

$$p(z)/p_0 = e^{-2\alpha z} \quad (2.37)$$

wobei p_0 dem Schalldruck ohne Abschwächung und α dem Schallschwächungskoeffizienten entspricht.

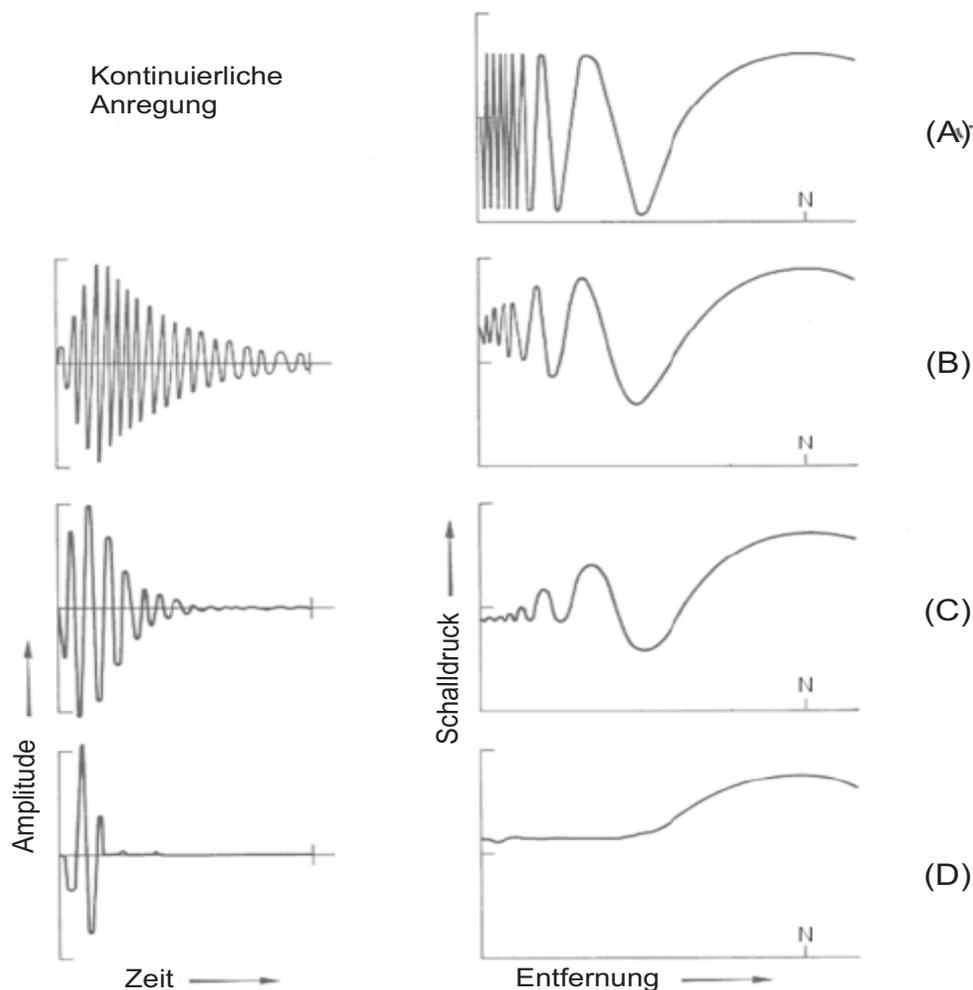


Abbildung 2.20: (A) Die kontinuierliche Anregung entspricht einer unendlichen Sinusschwingung. (B-D) Links: Anregungspulse verschiedener Länge. Rechts: Die dazugehörigen Schallamplituden auf der Strahlachse in Abhängigkeit von der Entfernung zum Emitter.

2.3 Nuclear Acoustic Resonance (NAR)

Die NAR wurde zuerst 1952 von S.A. Al'tshuler [14] und A.Kastler [15] als direkte resonante Ankopplung der akustischen Welle an das Kernspinsystem erkannt und wurde in den folgenden Jahren 1955-1957 intensiv untersucht. Bis heute gilt sie als ebenbürtige, komplementäre und gelegentlich (für Untersuchung bestimmter Metallen oder Legierungen, die für die elektromagnetische Welle der NMR aufgrund des Skineffekts schlecht durchlässig aber für den Ultraschall der NAR problemlos durchlässig sind) substituierende Technik für die NMR.

Während bei der NMR die Übergänge zwischen den Kernspin-Energieniveaus durch Ankopplung des magnetischen Dipolmomentes der Kerne an äußeren RF-Magnetfelder als Absorption (oder Dispersion) elektromagnetischer Strahlung induziert werden, geschieht dies in Fall der NAR durch Ultraschall-Strahlung (Frequenzen zwischen 1-100 MHz).

Es gibt zwei unterschiedliche experimentelle Methoden zur Beobachtung der Resonanzabsorption des Ultraschalls durch das Kernspinsystem: die Sättigungsmethode (Energieabsorption aus dem Ultraschall während der NMR) [16] und die 'direkte' Methode [17],[18]. Aufgrund fehlender Gitterstruktur und damit unvollständiger theoretischen Erkenntnisse der Ultraschall-Ankopplung an das Kernspinsystem, wurden die NAR-Untersuchungen nicht an Flüssigkeiten sondern an Festkörpern mit großem Quadrupolmoment durchgeführt.

Durch die thermische Bewegung der das Kristallgitter bildenden Atome, so genannte *Phononen*, kann einen Energietransfer auf das Kernspinsystem erfolgen, um das thermische Gleichgewicht des Spinensembles aufrecht zu erhalten. Dabei werden zeitabhängige, fluktuierende interne Felder erzeugt, die mit den Dipol- oder Quadrupolmomenten der Kernspins in Wechselwirkung treten, wobei die letzteren meistens überwiegen. Diese Prozesse finden bei Temperaturen $T > 1K$ nur indirekt (als Streuung eines Gitterphonons an einem Kernspin) statt und werden als Raman-Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet.[19] Die Existenz dieser Spin-Gitter-Wechselwirkungen führte schließlich zu der Idee, den inversen Prozess der resonanten Energieabsorption des Spinsystems aus externen Ultraschall-Quellen zu generieren. Der große Vorteil liegt auch daran, dass hier die Energiedichte von kohärenten Phononen um einen Faktor 10^9 größer ist als diejenige der inkohärenten thermischen Phononen bei der gleichen Frequenz. Damit werden bei Raumtemperatur auch direkte Absorptionsprozesse ermöglicht. Während der Puls-Sequenz der NMR kann die Änderung der Besetzungszahlen der Kernspin-Niveaus durch die akustischen Phononen anhand der Änderung (Abnahme) der Magnetisierung beobachtet werden, wenn man z.B. zwischen zwei 90° -Pulsen einen Ultraschall-Puls geeigneter Amplitude und Dauer einschaltet.

Schon in den frühen Jahren der Entdeckung von NAR (1955) wurden von W.G. Proctor und W.H. Tantilla die ersten erfolgreichen Untersuchungen akustischer Sättigung der NMR durchgeführt [20]. Sie zeigten qualitativ die Differenzabnahme der Besetzungszahlen der $m = \pm 1/2$ und $m = \pm 3/2$ -Quadrupol-Energieniveaus vom ^{35}Cl in $NaClO_3$ -Kristallen bei Ultraschall-Anregung mit der Larmorfrequenz. Die relative Änderung der FID-Amplituden A und A_0 mit bzw. ohne Ultraschall (analoger weise für die Magnetisierung M_z und M_0) stellt ein Maß für die Signalsättigung aufgrund des Ultraschalls dar

und ist am Beispiel des Spin 3/2-Ensembles gegeben durch [21]:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{M_z}{M_0} = (1 + 8W_{Q2}T_1/5)^{-1} \quad (2.38)$$

wobei die Übergangswahrscheinlichkeit W_{Q2} proportional zur Energiedichte der akustischen Phononen und zum Quadrat der am Ultraschall-Emitter angelegten effektiven Spannung ist. Im Fall anderer Kernspins ändert sich nur der Vorfaktor der Übergangswahrscheinlichkeit, nicht aber die durch die Gleichung 2.38 gegebenen Zusammenhänge. Bei zunehmender Ultraschall-Leistung rufen die dadurch induzierten Spinübergänge eine immer schnellere Wiederherstellung des Gleichgewichtszustandes als im Fall der NMR-Spin-Gitter-Relaxation hervor. Dadurch nimmt W_{Q2} zu, $\frac{M_z}{M_0}$ nimmt ab und die T_1 -Relaxationszeit wird verkürzt.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Der im Rahmen dieser Diplomarbeit verwendete Versuchsaufbau besteht aus einem computergesteuerten FT-NMR-Spektrometer (supraleitender Magnet, Signalerzeugung- und Signalbearbeitungselektronik, Schwingkreis mit Sende/Empfangspule) mit wenigen zusätzlichen Komponenten (Helmholtzspulenpaar, Shimm-Bleche, automatische Füllanlage für flüssigen Stickstoff), Ultraschall-Emitter und Proben-Behälter.

Bei der Herstellung sowohl des NMR-Schwingkreises bzw. seiner Halterung als auch des Ultraschall-Emitters und des Probenträgers mussten einige Grundanforderungen beachtet werden, da sich diese Komponenten während der Messung im Magnetfeld befinden:

- Es dürfen keine magnetischen Materialien oder Metalle verwendet werden, um Magnetfeldänderungen oder Schwingkreisdämpfung durch Wirbelströme zu vermeiden.
- Die verwendeten Materialien sollten keinen Wasserstoff enthalten, da es sonst zu ungewollten Messartefakten kommt.
- Das elektromagnetische Übersprechen des Ultraschallzweigs auf die NMR-Spule ist weitestgehend zu unterdrücken.

Mit elektromagnetischem Übersprechen sind induzierte Ströme in der NMR-Spule gemeint, die nicht von der zu untersuchenden Probe hervorgerufen werden, sondern von den HF-Feldern der Kabel des Ultraschallemitters bzw. des Emitters selbst oder anderen Elektronik-Komponenten. Nicht zuletzt deshalb wurde entschieden, NMR-Schwingkreis und Ultraschall-Emitter räumlich komplett voneinander zu trennen.

3.1 Das NMR-Spektrometer

Das NMR-Spektrometer besteht aus dem supraleitenden Magneten, den Signalerzeugung- und dem Signalverarbeitungszweig, der Sende- und Empfangspule, dem Schwingkreis, dem Pulsprogrammgenerator und dem Computersystem.

3.1.1 Der supraleitende Magnet

Um die Supraleitung hervorzurufen, befindet sich der Solenoid¹, der für die Erzeugung des statische Magnetfeldes B_0 sorgt, in einem Helium-Kryostaten, wo er permanent mit flüssigem Helium (Temperatur ca. 4 K) gekühlt wird. Dieser innere Tank, der etwa 16 Liter Helium fasst, ist von einem äußeren Stickstofftank (77 K) mit 15 Liter Fassungsvermögen umgeben. Sie sind durch ein Isoliervakuum (ca. 10^{-6} mbar) voneinander und von der Außenwand des Solenoids getrennt, das dem Wärmeaustausch mit der Umgebung entgegenwirkt. Trotz dieser Vorsichtsmaßnahmen findet eine Erwärmung und damit ein Verlust an flüssigen Gasen im Kryostaten statt, weshalb der Heliumtank einmal pro Woche aufgefüllt werden muss, der Stickstofftank alle zwei Tage.

Um die Magnetfeld-Homogenität zu verbessern, wird der Magnet durch Trafobleche von außen passiv geschimmt. Dadurch lassen sich Feldhomogenitäten unter 1 ppm erreichen. Mit der mittleren Bohrung ist es möglich, von beiden Seiten, Probenträger in das Magnetfeld hinein zuführen. Baulich bedingt ist die beste Homogenität des Magnetfeldes genau in der Mitte der Bohrung. Die gewünschte Larmorfrequenz der Protonen wird durch die Variation des Stromes in der supraleitenden Spule eingestellt. Laut Tabelle 2.1 gilt für Wasserstoffkerne eine Larmorfrequenz von ca. 42,86 MHz bei 1 Tesla, somit bedeutet das für die im Laufe des Experiments relevante Frequenz von 18,5 MHz ein notwendiges Magnetfeld von ca. 0,5 Tesla.

Magnetfeld-Drift

Aufgrund existierender Restwiderstände, vor allem an den Verbindungsstellen der einzelnen Spulendrähte, findet ein geringer zeitlicher Stromverlust und ein damit verbundene Magnetfelddrift statt, was eine Änderung der Larmorfrequenz zur Folge hat. Für die Dauer einer typischen Messreihe, die im Bereich von einigen Stunden liegt, kann dieser Frequenzverlust als linear angesehen werden und er ist in Größenordnung von 0,05 Hz/s, was einem Magnetfeld-Drift von etwa 1,18 nT/s entspricht. Weil während der NMR-Messung die Ultraschall-Einstrahlung u.a. bei der Larmorfrequenz erfolgen sollte und die NMR-Linienbreite etwa 10-20 Hz betrug, wurde eine Driftkorrektur unvermeidlich.

Wegen der Linearität bietet sich die Möglichkeit an, auf eine einfache Weise den Drift auszugleichen und zwar anhand eines mit linearer Spannungserhöhung betriebenen Helmholtz-Spulen-Paares, das ein additives Magnetfeld erzeugt und damit eine Kompensation des Driftes erreicht. Die zwei Spulen haben 2 m Durchmesser und erreichen bei maximalem Strom von 40 A eine Frequenzverschiebung von ca. 1,5 kHz. Dadurch lässt sich das Magnetfeld für mehr als 8 Stunden konstant halten.

3.1.2 Die Signalerzeugung- und Signalbearbeitungselektronik

Nach fast 50 Jahren Entwicklung der Technik und Methodik in der NMR gibt es detaillierte Literatur bezüglich Signalerzeugung und Signalbearbeitung z.B. [2]. Trotzdem sollen

¹ Oxford Instruments

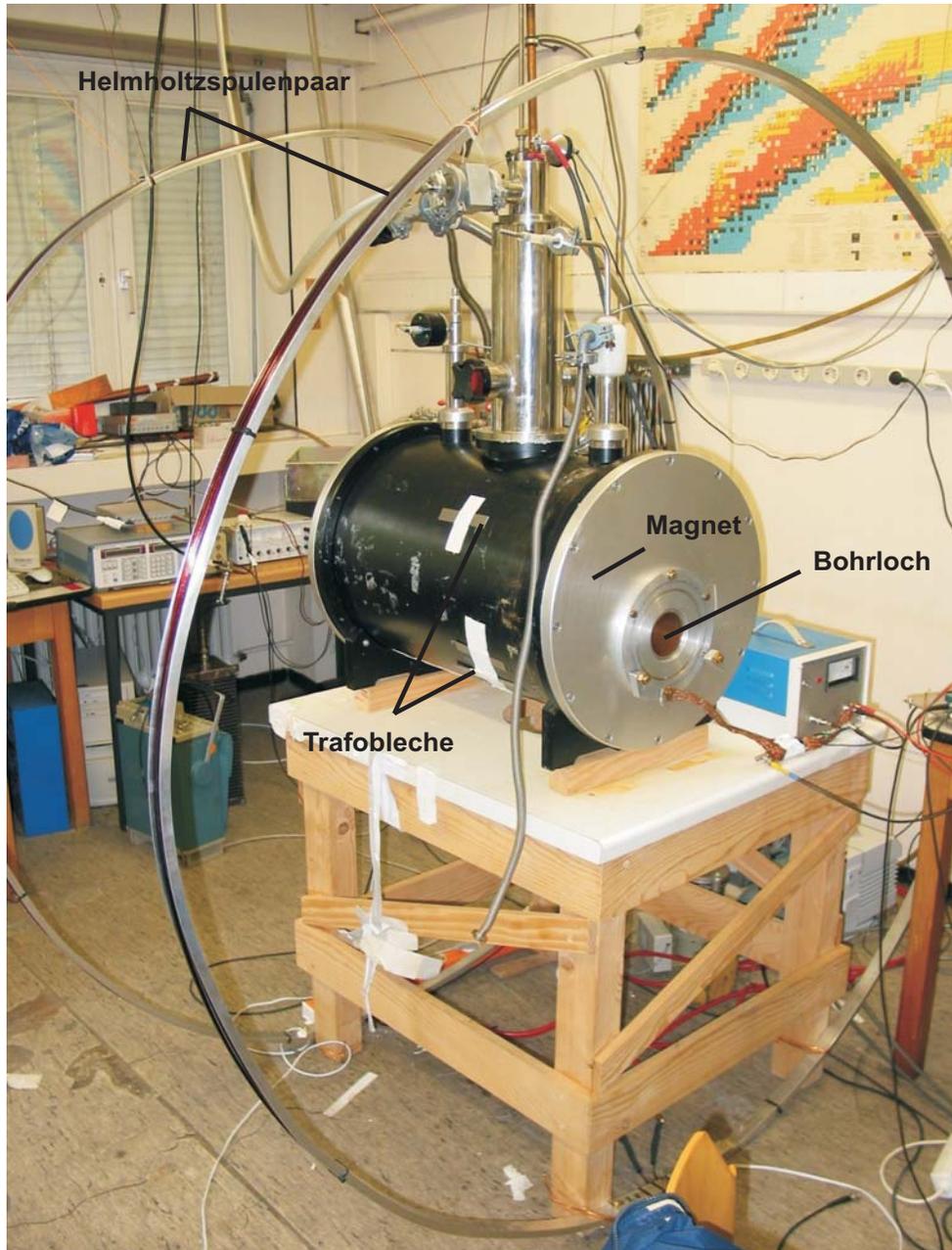


Abbildung 3.1: Der supraleitende Solenoid und die zwei Helmholtzspulen zur Driftkorrektur.

hier einige wichtige Komponenten erwähnt und in der folgenden Abb.3.2 schematisch dargestellt werden.

Ein HF-Generator erzeugt die Sinusschwingung der eingestellten Frequenz, die im Splitter aufgespalten wird, um sie später mit dem empfangenen Signal zu mischen (siehe Kapitel 2.1.3). Im grün dargestellten Zweig werden die HF-Anregungspulse des Spinsystems durch interne oder externe Triggerung erzeugt, deren Amplitude durch den Abschwächer und deren Länge an Triggereinheit eingestellt werden kann. Im Empfangszweig (blau) werden die mit der Sende/Empfangspule des rot markierten NMR-Schwingkreises empfangenen schwachen Signale durch den Vorverstärker und durch einzelne Verstärkerstufen verstärkt. Das Anregungssignal wird zunächst durch einen einstellbaren Abschwächer abgeschwächt und zu einem schaltbaren Pulsverstärker (TX Amp) weitergeleitet.

Die mit dem Pulsgenerator erzeugten Pulse können je nach Zweck (90° -, 180° - oder US-

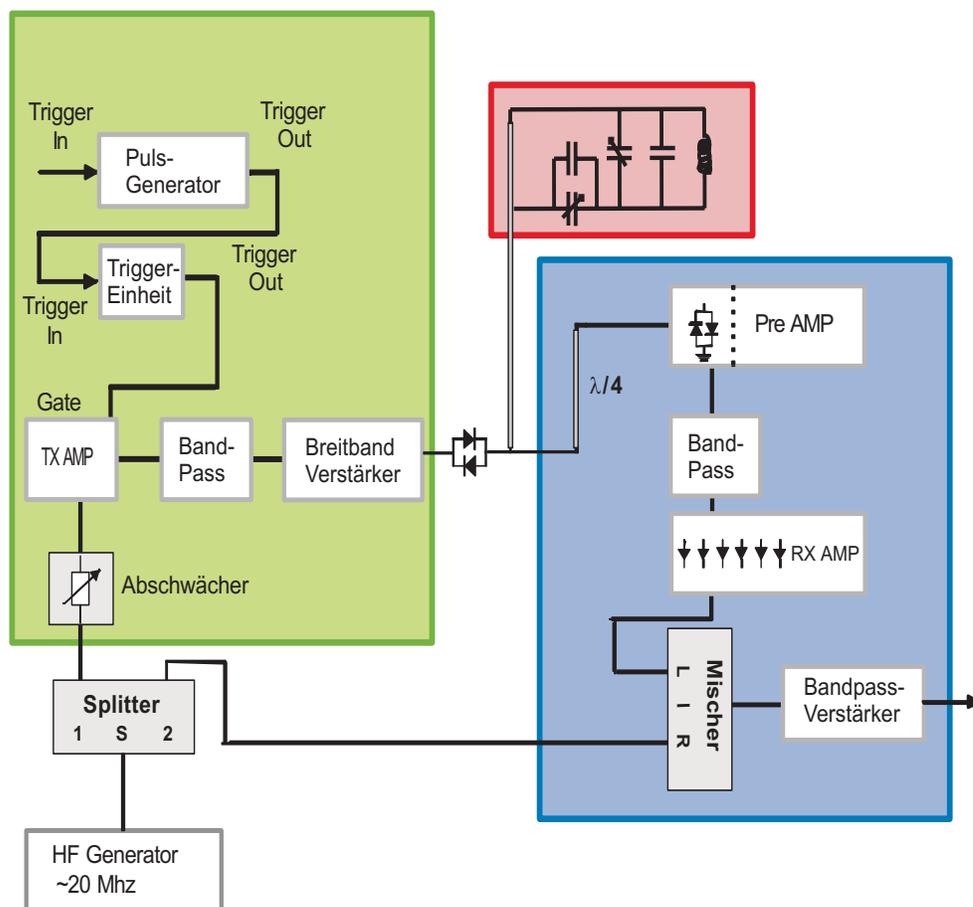


Abbildung 3.2: [6] Das NMR Spektrometer.

Puls) und Position (delay) in der gewünschten Pulssequenz in der Triggereinheit beliebig eingestellt werden. Diese werden durch den Breitbandverstärker auf bis zu $60 V_{ss}$ (gemessen an $1 M\Omega$) verstärkt. Vorher wird das Signal aber noch durch einen Bandpass gefiltert, um das Rauschen zu reduzieren.

Durch die gekreuzten Dioden, die für große Signale durchlassen, für kleine Signale aber sperren, können die Anregungspulse ungehindert den Verstärker verlassen und den Schwingkreis anregen, während die empfangenen schwachen Signale aus der Probe direkt zum Vorverstärker (Pre Amp) des Empfangszweiges weitergeleitet werden. Dort werden sie zunächst um etwa 50 dB und dann durch mehrere Verstärkerstufen um jeweils weitere 17 dB verstärkt.

Um den empfindlichen Vorverstärker vor den hohen Pegeln des Breitbandverstärkers zu schützen, befindet sich zwischen den beiden ein $\lambda/4$ -Kabel. Zusätzlich befindet sich vor dem Eingang des Vorverstärkers ein geerdetes, gekreuztes Diodenpaar, welches dafür sorgt, dass die großen Anregungssignale geerdet werden und den Vorverstärker, im Gegensatz zu den empfangenen Signalen mit kleiner Amplitude, nicht erreichen. Zwischen den Verstärkerstufen befindet sich ein weiterer Bandpassfilter zur Rauschreduktion. Das verstärkte Signal wird dann auf den Mischer gegeben, wo es mit dem zu Beginn abgezweigten Anteil des Sendersignals gemischt wird. [6]

Ein weiterer Bandpassfilter wird auf die Differenzfrequenz eingestellt. Wie schon im Kapitel 2.1.3 erwähnt, wird nur die durch den Bandpassfilter durchgelassene Differenz auf dem Digitalscope und für die darauffolgende Signalbearbeitung (FFT) am Computer weitergeleitet.

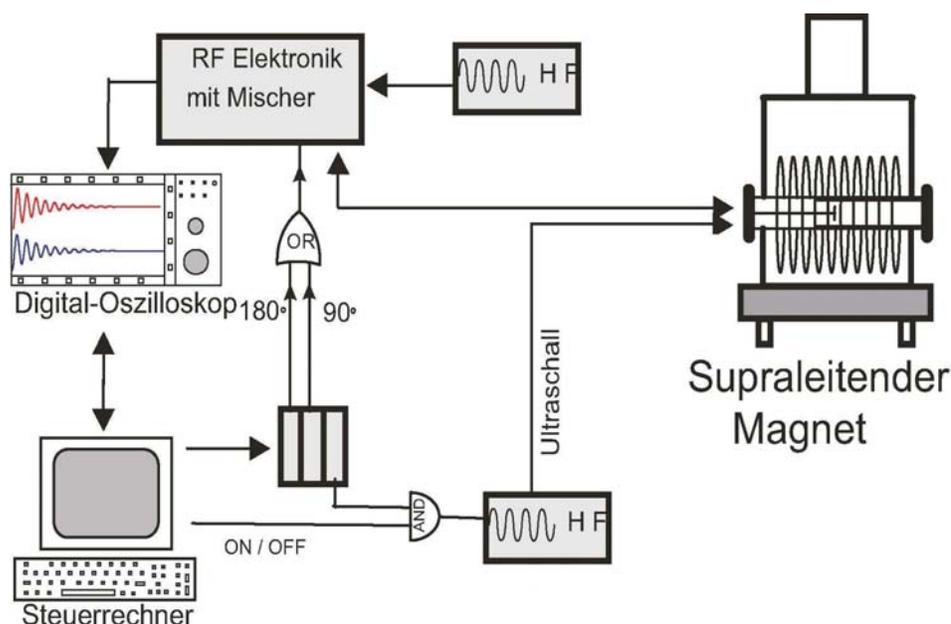


Abbildung 3.3: NMR-Signalsteuerung

Die Wahl der Anregungsfrequenz bestimmt also die Darstellung des Antwortsignals der Spins auf dem Digitalscope. Typischerweise wird die Anregungsfrequenz um etwa 500 Hz bis 5 kHz höher gewählt als die Larmorfrequenz. Durch die Pulslänge und die damit verbundene spektrale Breite ist die Anregung des Spinsystems bei 5 kHz Frequenzdifferenz gut gewährleistet. Anschließend erfolgt die EDV-unterstützte Signalverarbeitung, wie sie

im Kapitel 2.1.3 beschrieben wurde.

3.1.3 NMR-Schwingkreis, Sende/Empfang-Spule

Die letzten aber nicht weniger wichtigen Komponenten der NMR sind der NMR-Schwingkreis mit der Sende/Empfangspule und ihre Halterung, die aus den am Anfang des Kapitels genannten Gründen ausschließlich aus Kupfer, Messing, Aluminium, Silber und Teflon und mit den richtigen Dimensionen für die Positionierung innerhalb des Magneten angefertigt wurden.



Abbildung 3.4: Foto des NMR-Schwingkreises mit seiner Halterung für die Positionierung im Magneten

Das 'Innenleben' der ganzen Halterung ist in der folgenden Abbildung schematisch erläutert:

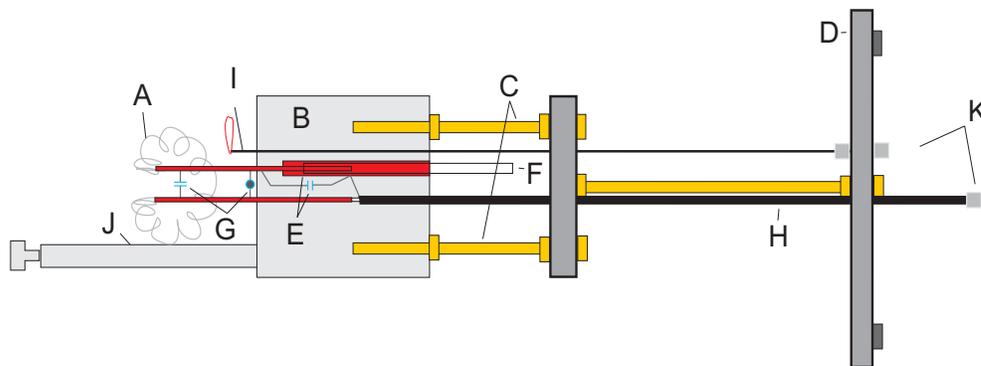


Abbildung 3.5: [6] Die NMR-Schwingkreishalterung.

Der zentrale Teflonzylinder (B) ist über vier Messingschrauben (C) mit einer Aluminiumplatte verbunden, die den gleichen Durchmesser wie das Bohrloch besitzt. Sie ist über eine weitere Messingschraube mit dem Endflansch (D) verbunden, der außen mit dem Magnet verschraubt werden kann. Das HF-Signal wird über das RG58-Koaxialkabel (H) auf den Schwingkreis gegeben. Dieser besteht aus der Torusspule (A) und den parallelen

Kapazitäten (G). Die beiden anderen Kapazitäten (E) dienen zur Impedanzanpassung. Dabei besteht der Zylinderkondensator aus einem Kupferrohr und einem inneren Kupferstab. Dazwischen kann ein Quarzstab (F) geschoben werden, der eine Änderung des Dielektrikums bewirkt. Über die Antenne (I) kann man den Schwingkreis testen. Dazu wird ein Koaxialkabel an die Buchse (K) angeschlossen. Der Teflonstab (J) dient als Abstandshalter zu dem Ultraschall-Emitter mit dem Proben-Behälter. Über die Antenne (I) kann man den Schwingkreis testen. Dazu wird ein Koaxialkabel an die Buchse (K) angeschlossen. Der Teflonstab (J) dient als Abstandshalter zu dem Ultraschall-Emitter mit dem Proben-Behälter. Wie man aus der Abb. 3.4 erkennen kann, verwenden wir eine Torus-Spule, die als Antenne viel weniger empfindlich auf äußere elektromagnetische Strahlung ist als eine gewöhnliche zylindrische Spule, weil deren Feldlinien komplett innerhalb der Windungen verlaufen. Sie ist aus versilbertem 1,4 mm dicken Kupferdraht abgewickelt und hat 11 Windungen mit 10 mm Durchmesser. Es wurde ein ca. 10 mm großer Spalt für die Positionierung des Proben-Behälters offen gelassen. Außer dem Schwingkreis-Kondensator (100 pF), mit dem eine relativ genaue Resonanzfrequenz von 18,47 MHz (innerhalb des Magneten gemessen) erreicht wird, dienen die restlichen Kapazitäten zur Impedanzanpassung. Der auf diese Weise hergestellte Schwingkreis hat für unsere Zwecke befriedigende Güte von ca. 70 (niederohmig gemessen innerhalb des Magneten).

Die eingebaute Antenne dient in der Vorbereitungsphase dazu, um einerseits die Resonanzfrequenz des Schwingkreises zu überprüfen, und andererseits elektromagnetisches Übersprechen zu simulieren. Sie ist während der NMR-Messung inaktiv.

Ist der Schwingkreis eingestellt und abgestimmt, dann dient die Torus-Spule sowohl zur Erzeugung des hochfrequenten B_1 -Feldes als auch zum Empfang der durch die präzedierende transversale Komponente der Magnetisierung induzierten Wechselspannung.

3.2 Ultraschall-Emitter und Proben-Behälter

Ultraschall-Emitter und Proben-Behälter sind in Abb.3.6 als Foto und in der folgenden Abb.3.7 schematisch dargestellt.

Als Ultraschall-Emitter benutzen wir eine sehr dünne, runde Piezo-Keramik mit ca. 5 mm Durchmesser, die anhand einer selbst-hergestellten Klebevorrichtung gleichzeitig mit einem 40 mm langen Quarzstab gleichen Durchmessers auf die Vorder- bzw. Hinterseite der 2 mm dicken Aluminium-Platte aufgeklebt wurde, die später zu der zur HF-Abschirmung dienenden Aluminium-Dose gehört. Für die Inbetriebnahme des Emitters wurden eine Spule zur Blindleistung-Kompensierung und die notwendigen elektrischen Kontakte und Kabelanschlüsse selbst angefertigt.

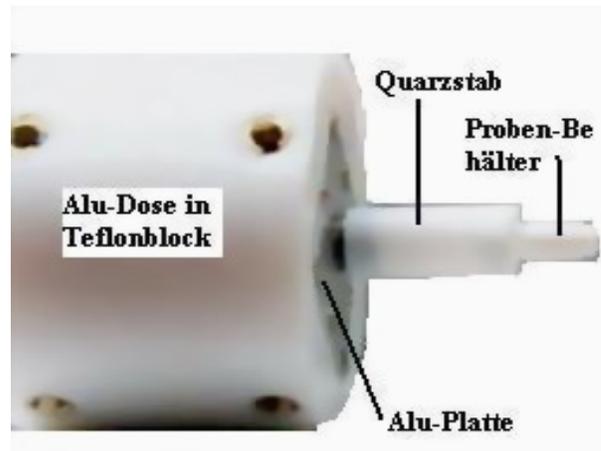


Abbildung 3.6: Foto des US-Emitters

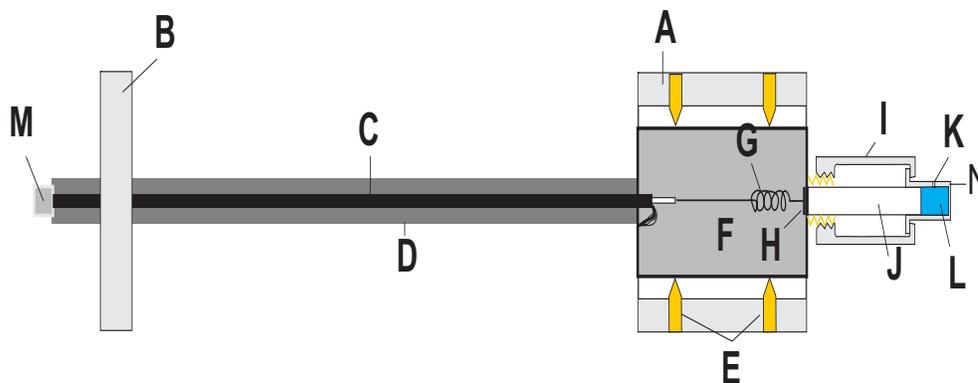


Abbildung 3.7: Ultraschall-Emitter und Proben-Behälter. Die Piezokeramik (H) ist auf das Gehäuse der Aluminiumdose (F) geklebt. Ihm gegenüber befindet sich ein Quarzstab (J) auf dem das Teflonhütchen (N) mit dem Probevolumen (L) sitzt. Über die Öffnung (K) kann Flüssigkeit zugeführt und entnommen werden. Das Hütchen wird mit der Teflonhülse (I) fixiert, die auf ein Messinggewinde geschraubt ist. An die Koaxialbuchse (M) kann eine Hochfrequenz angeschlossen werden. Diese wird über das Koaxialkabel (C), das in einem Aluminiumrohr (D) verläuft, über eine Spule (G) auf die Piezokeramik gegeben. Die Masse wird mit der Aluminiumdose verbunden. Zur genauen Positionierung der Dose kann man sie über acht Messingschrauben (E) innerhalb eines Teflonzylinders (A) verschieben. Der Zylinder hat den gleichen Durchmesser wie das Bohrloch und sorgt so für die Positionierung des gesamten Probenhalters im Bohrloch. Der zweite Teflonzylinder (B) dient lediglich zur Stabilisierung.[6]

Die größte Anforderung an die Konstruktion war eine möglichst intakte HF-Abschirmung der Zuleitungen und des Emitters selbst, die sich durch Verwendung eines dünnen Aluminium-Rohres (für die Kabelführung) bzw. einer $40\text{mm} \times 40\text{mm} \times 40\text{mm}$ Alu-Dose (für den Emitter) verwirklicht. Gleichzeitig ermöglichte die Wahl der zwei verwendeten Materialien (Quarz und Aluminium) eine aufgrund des kleinen Impedanzsprungs (siehe Tabelle

1.1) gute Ultraschall-Leitung.

Die Teflonhülle des Quarzstabes besitzt am äußeren Ende einen kleinen Proben-Behälter von einigen Kubikmillimetern. Das Einfüllen verschiedener Proben-Flüssigkeiten folgte durch die Öffnung des Behälters mit Hilfe einer Kanüle und das Ausleeren wurde mit Luftdruck von außen durchgeführt. Zur Positionierung des Ultraschall-Emitters mit dem Probenbehälter im Bohrloch ist die kubische Aluminiumdose in einen Teflonzylinder integriert, der den gleichen Durchmesser hat wie das Bohrloch. Über acht kleine Schrauben kann die Dosenposition innerhalb dieses Teflonzylinders variiert werden, damit beim Zusammenbringen des US-Emitters und NMR-Schwingkreises innerhalb des Magneten (Abb. 3.9) das Probenvolumen genau im Spalt der NMR-Spule platziert ist.

Die Steuer-Elektronik des Ultraschall-Emitters ist in der unteren Abbildung dargestellt. Im grünen Teil der Schaltung wird der Puls für die Ultraschallanregung erzeugt. Breite

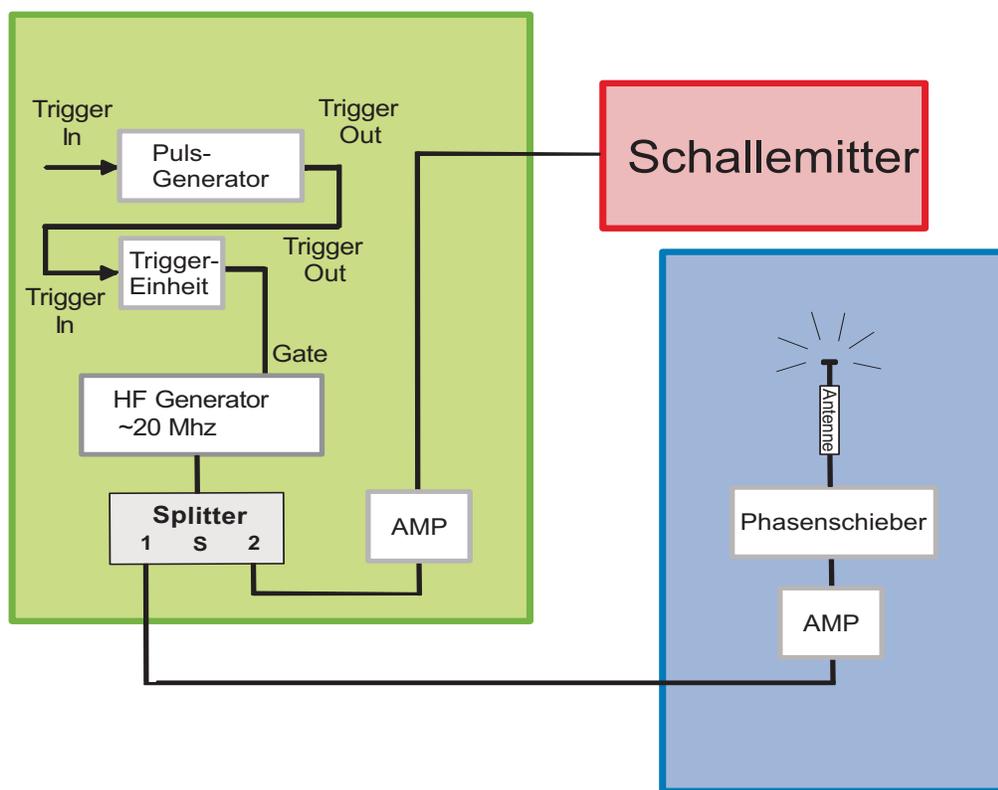


Abbildung 3.8: [6] Steuerung-Elektronik des US-Emitters

und Position des Pulses innerhalb der Messsequenz werden ebenso an der Triggereinheit wie die Anregungspulse der NMR eingestellt. Die Amplitude wird durch den Frequenzgenerator und den Verstärker erzeugt.

Ein Teil des Signals wird nach Optimierung der Amplitude und Phase zur weiteren Reduktion des elektromagnetischen Übersprechens verwendet, so dass die Antenne (blau)

destruktive Interferenz mit den unerwünschten Signalen bewirkt. Die Zusammenführung

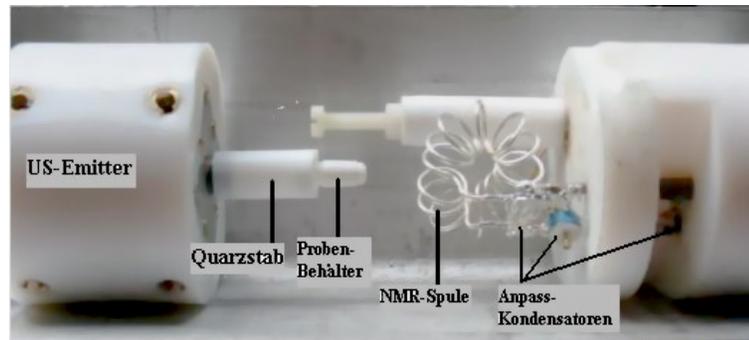


Abbildung 3.9: Foto des Zusammenführens der NMR-Schwingkreises (von rechts) mit dem US-Emitter und Proben-Behälter (von links)

der Komponenten für Ultraschall und NMR ist in den Abb.3.9 und 3.10 dargestellt. Der Teflonstab dient hierbei als Abstandshalter und sorgt dafür, dass das Probenvolumen genau im Spalt der Torus-Spule liegt. Der Frequenzgenerator des Ultraschalls wird durch

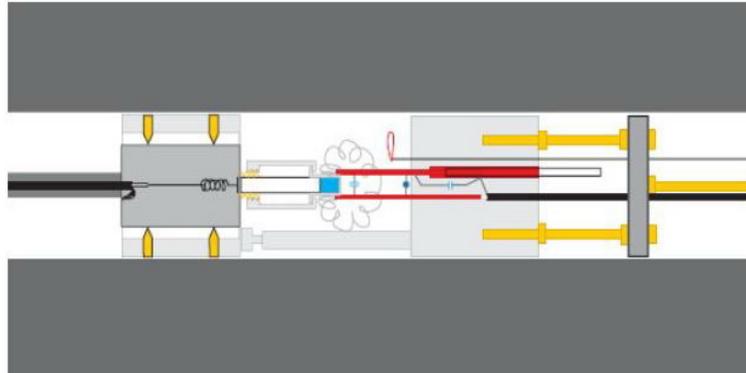


Abbildung 3.10: Schema der Zusammenstellung der NMR und US innerhalb des Magneten [6]

einen weiteren Kanal der Triggereinheit extern getriggert . So können also die Breite des Ultraschallpulses und seine Position innerhalb der Messsequenz beliebig variiert werden. Die Amplitude des Ultraschallpulses wird am Frequenzgenerator eingestellt. Da die maximale Amplitude jedoch lediglich ca. $10 V_{ss}$ an 50Ω beträgt, wird das Signal durch einen Verstärker auf etwa $40 V_{ss}$ verstärkt. Es könnten noch weit höhere Amplituden erreicht werden, jedoch wäre die Belastung für den hier verwendeten US-Emitter kritisch. Die Schwachstelle hierbei ist die Klebestelle zwischen Quarz und Aluminium-Platte. Das verstärkte Signal wird schließlich auf den Ultraschall-Emitter gegeben. [6]

3.3 Ablauf der Messungen

In der Vorbereitungsphase des Experimentes wurde zuerst das elektromagnetische Übersprechen mittels der Antenne im US-Zweig überprüft und minimiert, so dass die größte nach dem Vorverstärker gemessene Amplitude unter 100 mV_{ss} lag und somit die gleiche Größenordnung hatte wie das Rauschsignals.

Für die Daten-Acquisition steht ein Computer-Steuerprogramm zur Verfügung, das für die Erzeugung von zwei Pulsen sorgt. Einer der beiden Pulse wird jedes mal getriggert und kann zur externen Triggerung des Pulsgenerators und damit der gesamten NMR-Messung verwendet werden. Der zweite Puls, der nur bei jedem zweiten Mal ausgegeben wird, dient als Veto für den Trigger des Ultraschalls. Dadurch sind alternierende Messungen mit und ohne Ultraschall, unter möglichst identischen Bedingungen für den nachträglichen Vergleich, durchführbar. Die Aufnahme Frequenz der Spektren kann man hier auch beliebig variieren, dabei betrug die meistens benutzte Periode 10 Sekunden. Zur Triggerung des Digitalscopes kann man je nach gewünschtem aufzunehmenden Signal (FID des 90° -Pulses oder Echo) einen beliebigen Triggerpuls ($90^\circ, 180^\circ, \text{US}$) wählen. Die Daten werden nach jeder Triggerung durch das Programm vom Digitalscope automatisch auf den Rechner übertragen, als Spektren mit Ultraschall bzw. ohne Ultraschall gekennzeichnet und gemäß Kapitel 2.1.3 verarbeitet, wobei die Spektren-Mittelung bzw. deren Differenz (mit und ohne US) als Maß des Ultraschall-Einflusses dient. Für eine gute Vergleichbarkeit haben wir uns, nach der Mittelung der Spektren, für die Amplitude des Differenzspektrums, normiert auf die Amplitude des Spektrums ohne Ultraschall, entschieden.

$$\text{prozentualer Einfluss} = \frac{\text{Amplitude des Differenzspektrums}}{\text{Amplitude des Spektrums ohne Ultraschall}} \quad (3.1)$$

Kapitel 4

Ergebnisse

4.1 Messungen an CuSO_4 -Lösungen und Ferrofluiden

Sowohl durch Zugabe von CuSO_4 zum Wasser als auch durch die Verdünnung von Ferrofluiden in Motor-Ölen konnte eine deutliche Abnahme der NMR-Signale und damit der Relaxationszeiten T_1 und T_2^* mit steigender Konzentration dieser paramagnetischen Verunreinigungen (Relaxationsmechanismen laut Einleitung) beobachtet werden. Allerdings konnte ein zusätzlicher Ultraschall-Einfluss bei den ohnehin schon verkürzten Relaxationszeiten bisher nicht eindeutig festgestellt werden.

4.2 Ultraschall-Einfluss

Am 18. Januar 2006 konnte zum ersten Mal ein deutlicher Einfluss des Ultraschalls auf das NMR-Signal gemessen werden. [6]. Es handelte sich um eine NMR-Spin-Echo-Sequenz an Ethanol mit einem Ultraschall-Puls von 85 ms Pulslänge zwischen 90° - und 180° -Puls, eingestrahlt mit der Larmorfrequenz der NMR. Die Fourier-Transformation der gemittelten Spektren bestätigte durch eine kleine aber deutliche Differenz die Amplitudenänderung des Spinechos durch den Ultraschall.

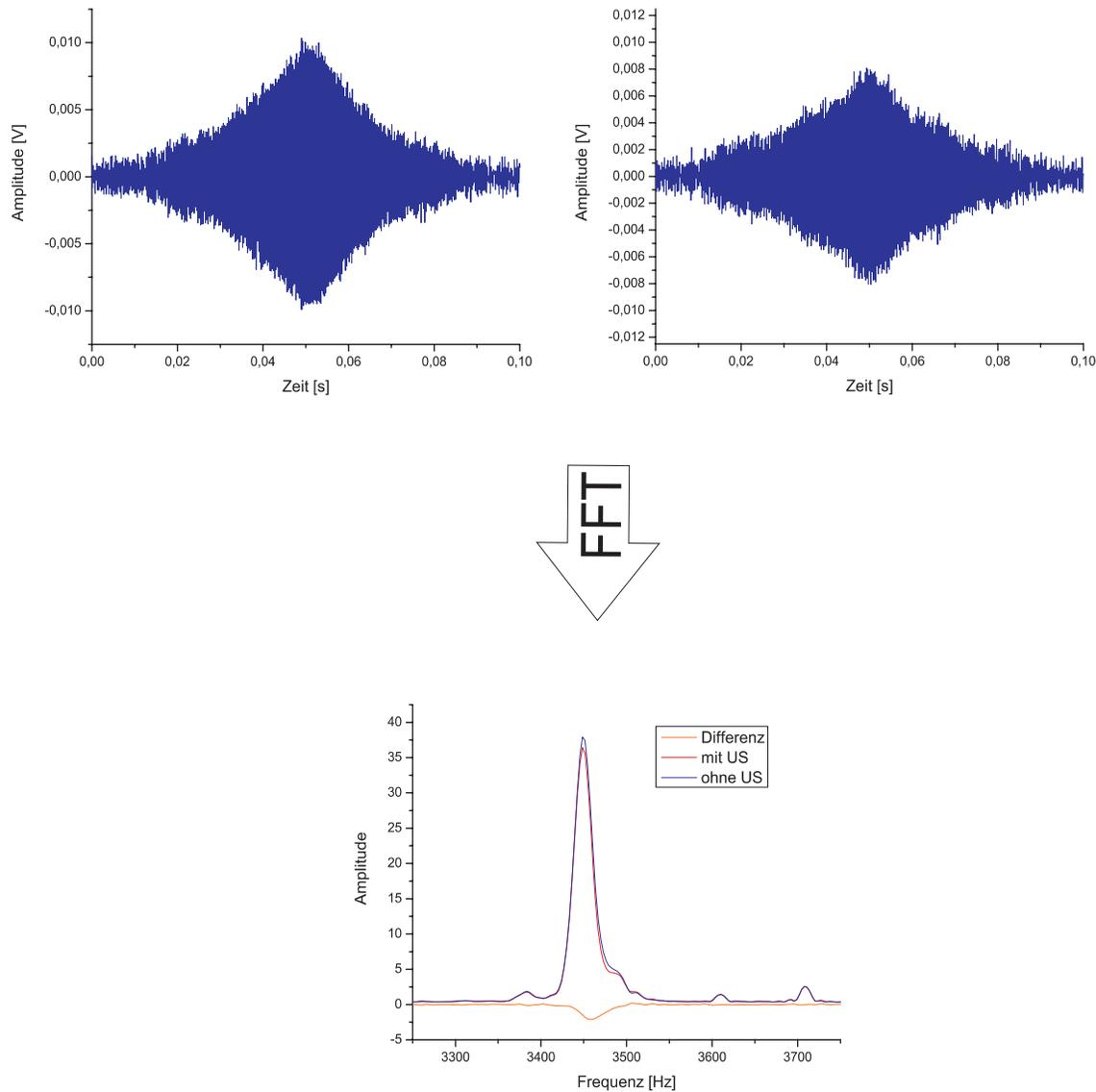


Abbildung 4.1: [6] Die erste Messung mit deutlichem US-Einfluss auf das Echo-Signal. Oben links: der Mittelwert von 37 Zeitreihen bei Messungen ohne Ultraschall, rechts daneben die dazu alternativ aufgenommenen 37 Zeitreihen mit Ultraschall. Unten: Differenz im Frequenzraum.

Die weiteren durchgeführten NMR-Messungen am Wasser zeigten allerdings eine unerwartete Frequenzabhängigkeit des Effektes. Die Stärke des US-Einflusses hatte ihren Maximum nicht bei der NMR-Resonanzfrequenz. Die folgende dargestellte Messung wurde mit einer US-Frequenz, die um 10 kHz unterhalb der NMR-Larmorfrequenz lag, aufgenommen und zeigt einen viel stärkeren Einfluss des Ultraschalls auf das Kernspinecho als in der ersten Messung:

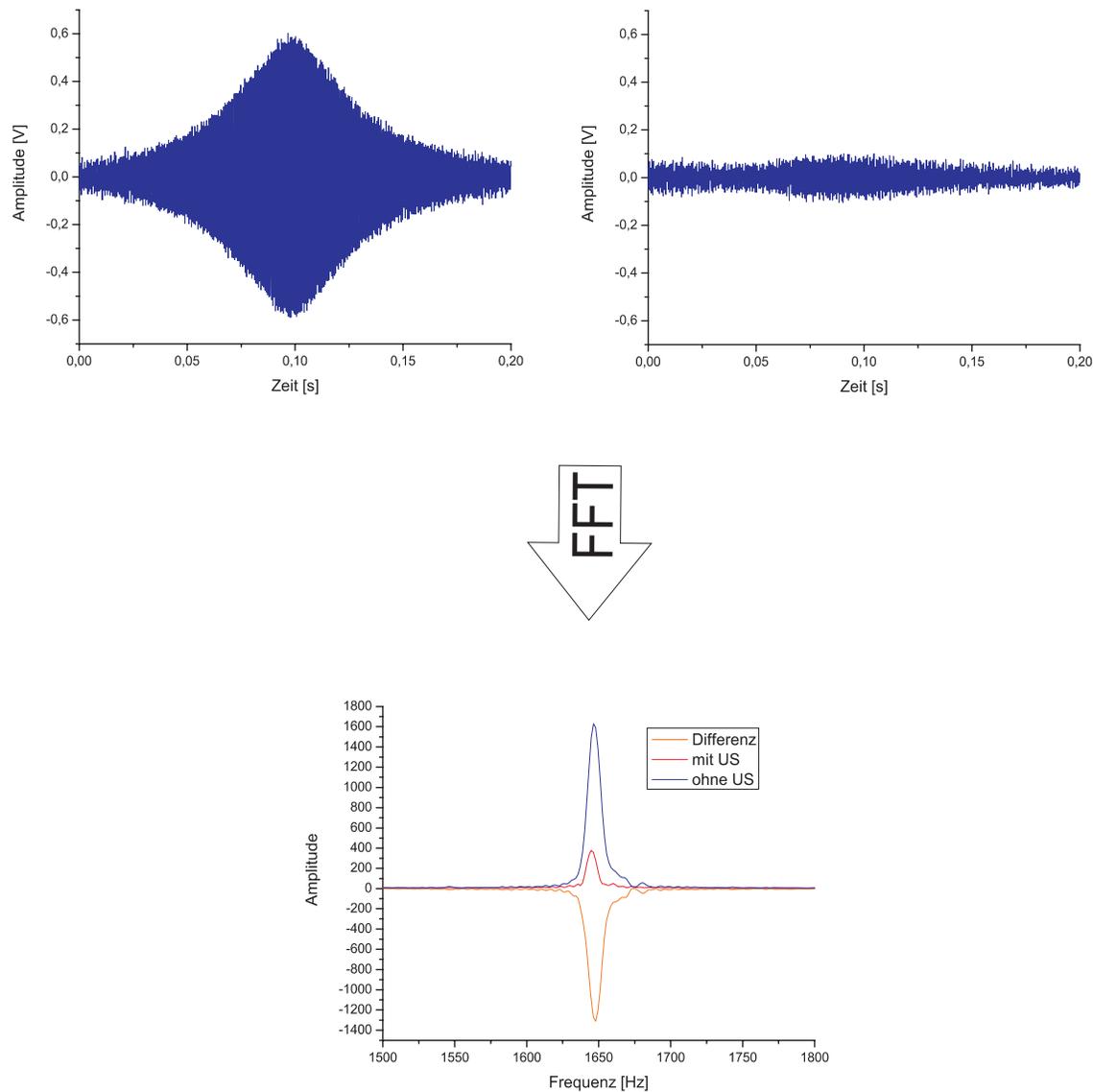


Abbildung 4.2: Nicht-resonante Ultraschall-Einstrahlung (rechts oben) während der NMR-Messung (links oben) am Wasser. Unten: Amplitude ohne (blau) und mit (rot) Ultraschall und ihre Differenz (gelb) im Frequenzraum.

In diesem Fall ist auch die Differenz der Amplituden im Frequenzraum sehr deutlich. Damit konnte der bezüglich der NMR-Larmorfrequenz vermutete resonante Ultraschall-Einfluss ausgeschlossen werden und eine nähere Untersuchung der Frequenzabhängigkeit dieser Amplitudenänderung aufgrund des Ultraschalls wurde unabdingbar. Nichtsdestotrotz liess sich zu dem Zeitpunkt das elektromagnetische Übersprechen des HF-betriebenen Ultraschalls und der umgebenden Elektronik nicht ausschließen. Daraufhin wurden mehrere unterschiedliche Untersuchungen vorgenommen, die im folgenden kurz erläutert werden.

4.3 Elektromagnetisches Übersprechen

4.3.1 Resonanzkurven

Die ersten Untersuchungen galten dem Schwingkreis und dem Ultraschall-Emitter bzw. deren Resonanzkurven. Nach einer groben Feststellung der Ultraschall-Resonanzfrequenz, die bei ca. 18,42 MHz lag, wurde der Schwingkreis darauf abgestimmt und einige relevante NMR-Messungen mit Ultraschall durchgeführt, ohne aber den genauen Frequenzverlauf der beiden Komponenten zu kennen. Das wurde aber nach der Feststellung eines US-Einflusses auf das Spin-Echo von großer Bedeutung.

Die Messung der Resonanzkurve des Ultraschall-Emitters wurde mit leerem Proben-Behälter außerhalb des Magneten (ohne NMR) durchgeführt. An der Grenzfläche zwischen Quarz und Luft wird der Schall wegen der stark unterschiedlichen Schallimpedanzen reflektiert und es können Echos beobachtet werden, deren Amplitude frequenzabhängig sind. Für die Bestimmung der Resonanzkurve des Schwingkreises wurde die Antenne in die Spule hinein gebogen und ebenfalls außerhalb des Magneten als Sender einer Hochfrequenz und als Empfänger der Antwort des Schwingkreises verwendet. Wieder wurde die Amplitude des Signals gegen die Anregungsfrequenz aufgezeichnet.

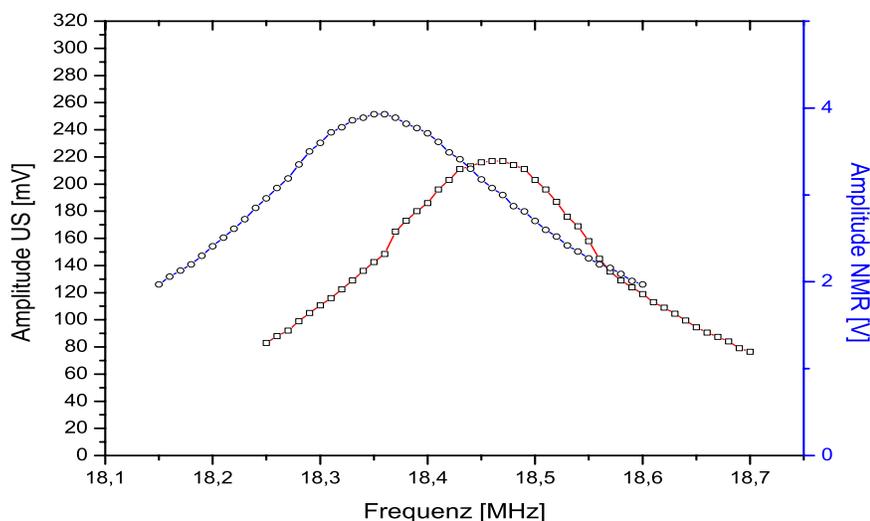


Abbildung 4.3: (rot) Die Resonanzkurve des Ultraschallemitters. (blau) Die Resonanzkurve des NMR-Schwingkreises.

In Abb. 4.3 wird deutlich, dass die beiden Resonanzfrequenzen um mehr als 100 kHz voneinander abweichen. Das wird aber zum Vorteil, wenn mit diesen Einstellungen NMR-Messungen bei und außerhalb der Resonanz des Ultraschall-Emitters durchgeführt werden sollen, ohne große Veränderungen am Schwingkreis vornehmen zu müssen.

4.3.2 US-Einstrahlung bei ca. 30 MHz NMR-Frequenz

Zu dem Zeitpunkt war man in der Lage einen elektromagnetischen Übersprechen gut zu untersuchen, indem man die Resonanzfrequenzen (Larmor- und US-Frequenz) weit voneinander wählt, so dass der Schwingkreis für die Resonanzfrequenz des US-Emitters unempfindlich ist und allein die Kernspinresonanz-Signale registrieren soll. Da aber die Resonanzfrequenz des Emitters eine feste Konstante war, blieb nur die Möglichkeit offen, das Magnetfeld und den NMR-Schwingkreis auf eine andere Larmorfrequenz abzustimmen. Gewählt wurde die 30 MHz Resonanzfrequenz, um ein genaues vielfaches der US-Resonanz zu vermeiden. Weil dadurch die Güte des abgestimmten Schwingkreises erheblich beeinträchtigt wurde, sind die hierzu registrierten Messungen von schwachen quantitativen Aussagekraft. Dennoch konnte einen Ultraschall-Einfluss auf das Kernspin-Echo qualitativ festgestellt werden und damit der auf den HF-Betrieb herrührende elektromagnetische Übersprechen des US-Emitters oder der Elektronik ausgeschlossen werden.

4.3.3 Effektverlust durch fehlende Ultraschall-Leitung

Die gegen elektromagnetischen Übersprechen aussagekräftigste Untersuchung wurde durch fehlende Ultraschall-Leitung erbracht. Durch einen Impedanzsprung zwischen den US-leitenden Quarzstab und Wasser/Ethanol wird der Reflexionskoeffizient an der Grenzfläche erhöht und damit die US-Transmission zum Wasser hin unterdrückt. Es zeigte sich tatsächlich, dass bei Zugabe eines offenen und relativ zum Flüssigkeitsvolumen winzigen Glasröhrchens (schwimmend) in den mit Wasser oder Ethanol gefüllten Proben-Behälter der Ultraschall-Einfluss komplett unterdrückt wurde und das Echo-Signal blieb unverändert, obwohl die gleichen Bedingungen erfüllt waren, wie im Fall der oben dargestellten Messung, also im Fall einer zu erwarteten kompletten Zerstörung des Echo-Signals durch den US. Ein zusätzlicher Umbau des Proben-Behälters diente ebenfalls der Untersuchung des HF-Übersprechens: statt dem direkt am Quarzstab angebrachten Proben-Behälter wurde einen anderen Teflon-Behälter hergestellt, der mit einem Luftspalt versehen und wieder an dem Quarzstab angebracht wurde. Auf diese Weise wurde sichergestellt, dass keinen Ultraschall in die Probe gelangen konnte und es sollte gleichzeitig, im Fall des Übersprechens, keinen Unterschied zur oben genannten Messung maximaler Amplitudenänderung zeigen. Wie erhofft, zeigten hier die Messungen mit und diejenigen ohne Ultraschall keinen Unterschied untereinander und damit keinen US-Effekt (wie in der oberen Messung), was das Übersprechen als HF-Einfluss auf das Spin-Echo eindeutig widerlegte. Derselbe Effektverlust wurde auch dann festgestellt, wenn sich beim Einfüllen der Flüssigkeiten Luftblasen gebildet haben.

Mit diesen erfreulichen Ergebnissen konnte man die Änderung der Echo-Amplitude schließlich dem Ultraschall zuschreiben und mit weiteren Untersuchungen des Effektes fortfahren.

4.4 Frequenzverlauf der Amplitudenänderung durch US-Einfluss

Für die Untersuchung der Frequenzabhängigkeit des US-Einflusses wurden Messungen mit fester NMR-Larmorfrequenz von 18,416 MHz und variierender Ultraschall-Frequenz zwischen 18,30 MHz und 18,46 MHz durchgeführt. Dieser Frequenzbereich war durch die beiden vorher gemessenen Resonanzkurven des Emitters bzw. des Schwingkreises beschränkt. In 10 kHz Frequenz-Schritten und mit jeweils 10 Spektren (5 Spektren mit und 5 Spektren ohne US-Einstrahlung), haben wir den folgenden Frequenzverlauf der Amplitudenänderung des Echos erhalten:

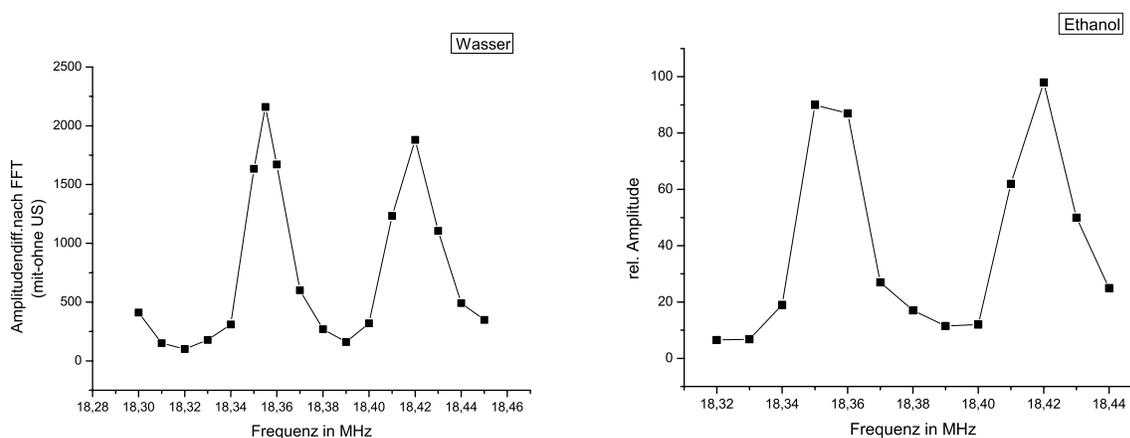


Abbildung 4.4: Frequenzabhängigkeit der Amplitudenänderung des Echos im Wasser (links) und Ethanol (rechts)

Bei den oben dargestellten Messungen handelt es sich um NMR-Spin-Echo-Sequenzen am Wasser bzw. Ethanol, während deren ein 85 ms langer US-Puls vor dem 180°-Puls eingestrahlt wurde. Es stellt sich heraus, dass der Frequenzverlauf nicht von der Art der Flüssigkeit (Wasser oder Ethanol) abhängt und weist eine gewisse Periodizität auf. Dabei sind zwei deutliche Maxima bei 18,355 und 18,420 MHz in Abstand von ca. 70 kHz zu erkennen. Nach einer genaueren, in feineren Frequenz-Schritten aufgenommenen Frequenzabhängigkeit der Amplitudenänderung und nach der Berechnung einer möglichen, in Frage kommenden stehenden Welle, die zwischen der Piezo-Keramik und dem äußeren Ende des Quarzstabes entstehen kann

$$\lambda = c/f \text{ und } n\lambda/2 = ln_{1/2} = \frac{2l_{Alu}f_{1/2}}{c_{Alu}} + \frac{2l_{Quarz}f_{1/2}}{c_{Quarz}} \quad (4.1)$$

mit

- $l_{Alu} = (2 \pm 0,05)$ mm die Dicke der Alu-Platte, auf der die Piezo-Keramik aufgeklebt ist
- $l_{Quarz} = (40 \pm 0,1)$ mm die Länge des Quarzstabes

- $f_1 = (18,3555 \pm 0,005)$ MHz Maximum in der Frequenzabhängigkeit der Amplitudenänderung
- $f_2 = (18,42 \pm 0,005)$ MHz Maximum in der Frequenzabhängigkeit der Amplitudenänderung
- $c_{Alu} = 6320$ m/s Schallgeschwindigkeit in Aluminium
- $c_{Quarz} = 5760$ m/s Schallgeschwindigkeit in Quarz

wenn sich die Wellenlängendifferenz als eine genaue Vielzahl n der halben Wellenlänge λ bei den Frequenzen der Maxima in dem System aus Alu-Platte und Quarzstab berechnen lässt,

- $n_1 = 266,550 \pm 0,708$
- $n_2 = 267,492 \pm 0,710$
- $n_2 - n_1 = 0,942 \pm 0,709$

ist damit gezeigt, dass der Frequenzverlauf der Amplitudenänderung mit der Entstehung von stehenden Wellen zwischen dem US-Emitter und äußerem Ende des Quarzstabes zusammenhängt.

4.5 Variation der Schallenergie

Da es nun feststand, dass es sich um ein frequenzabhängiger US-Einfluss aufgrund der Resonanz im Quarzstab-Alu-Platte-System auf das Kernspin-Echo handelte, bot es sich als nächstes zu untersuchen, inwieweit dieser Effekt von der Ultraschall-Energie abhängt. Weil die Schallenergie proportional zur Pulslänge und zum Quadrat der HF-Betriebsspannung ist, ändert sie sich dementsprechend mit der Variation der Pulslänge bzw. der am Ultraschall-Emitter angelegten Wechselspannung. Durch die Änderung der Pulslänge konnte man die Abhängigkeit der Echo-Amplitude von der Schallenergie bei konstantem Schalldruck sowohl im Wasser als auch im Ethanol untersuchen, während im umgekehrten Fall die gleiche Abhängigkeit diesmal aber bei konstanter Pulslänge und variablem Schalldruck untersucht wurde. Diese US-Energieänderung und ihre Auswirkung auf die Echoamplitude wurde sowohl durch Variation der Pulslänge bei konstanter Betriebsspannung von ca. $60 V_{ss}$, wobei sie -6dB Schallamplitude entspricht, als auch bei konstanter Pulslänge (85 ms) und variiertes angelegten Spannung anhand der üblichen Spin-Echo-Sequenz (US-Puls positioniert zwischen 90° - und 180° -Puls) gemessen.

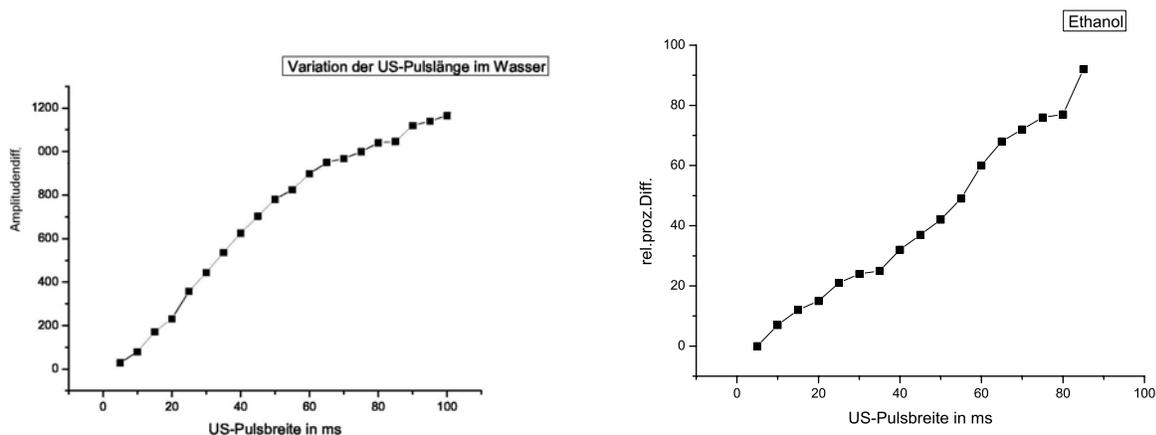


Abbildung 4.5: NMR-Messungen mit konstanter Schallamplitude und variabler US-Pulsbreite im Wasser (links) und Ethanol (rechts)

Hier ist eine repräsentative Messung des Zusammenhangs der Amplitudenänderung des Echos mit der Variation der US-Betriebsspannung:

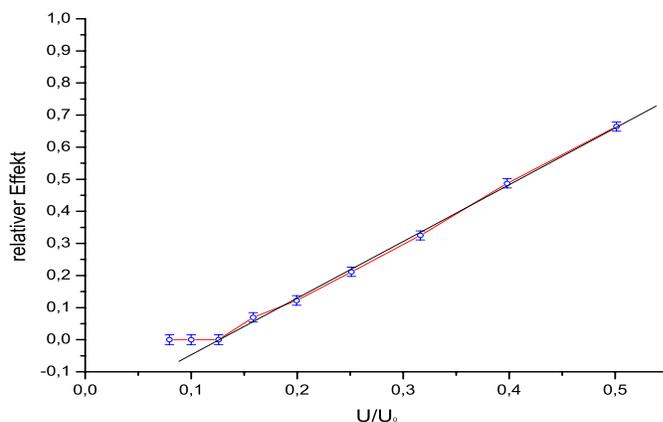


Abbildung 4.6: [6] NMR-Messung an Ethanol mit konstanter US-Pulslänge und variabler Schall-Spannungsamplitude.

Dem Verhältnis $U/U_0 = 0,5$ entspricht etwa eine angelegte Spannung von $60 V_{ss}$. Die Datenanalyse dieser beiden Messungen lässt vorerst auf einen, bis auf den durch größeren Pulsweiten hervorgerufenen Sättigungseffekt, linearen Zusammenhang der Amplitudenänderung durch den Ultraschall mit der Schallenergie schließen, was aber gegen den quadratischen Zusammenhang der Schallenergie vom Schallstrahlungsdruck spricht. Es muss sich daher um eine andere als die lineare Abhängigkeit der effektiv abgegebene Schallenergie und damit des US-Einflusses von der von außen eingestrahlt US-Energie handeln. Noch lassen sich aber keine quantitative Aussagen bezüglich des ef-

ektiv an Wasser ankommenden Schalleistungsdrucks machen, da an allen Grenzflächen Leistungsverluste durch Reflexionen, Absorptionen oder Reibung stattfinden.

4.6 Variation der Position des US-Pulses innerhalb der NMR-Spin-Echo-Sequenz

Um weitere Informationen über den zeitlichen Ablauf des US-Effektes auf das Kernspinecho zu erhalten, wurde die US-Pulsposition innerhalb der NMR-Spin-Echo-Sequenz variiert und die Amplitudenänderung untersucht. Die folgende Abbildung zeigt das Ergebnis einer dieser Messungen. Es handelt sich um eine NMR-Spin-Echo-Sequenz an Wasser. Der Startpunkt des Ultraschallpulses, von 50 ms Länge und 60 V_{ss} Schallamplitude, wurde von 600 ms vor dem 90° -Puls bis zum 180° -Puls variiert, wobei die Sequenz-Pulse ein Delay von 400 ms hatten.

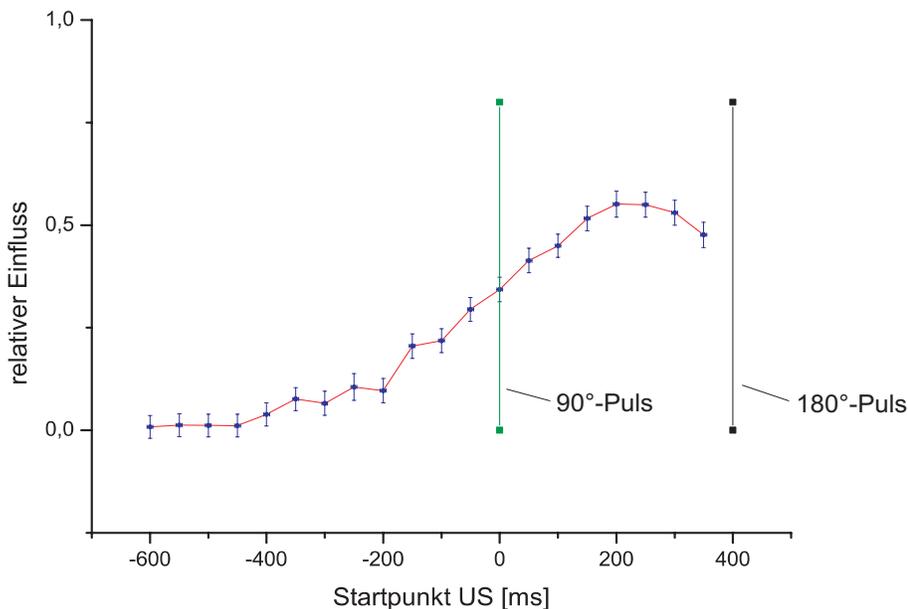


Abbildung 4.7: Amplitudenänderung des Spin-Echos vs. Position des Ultraschallpulses innerhalb der NMR-Sequenz.[6]

Bereits 400 ms vor dem 90° -Puls zeigt der Ultraschall einen, wenn auch kleinen, Einfluss auf den Echo-Signal, der nicht beim 180° -Puls, sondern unabhängig vom Delay zwischen 90° - und 180° -Puls immer zwischen den beiden Anregungspulsen, einen Maximum hat. Es gibt also eine gewisse Zeitentwicklung des US-Einflusses während der NMR-Sequenz, die allerdings relativ zur NMR-Anregung (einige μs) lange dauert (einige Hunderte ms).

4.7 T_1 -Messungen an Wasser und Ethanol

Bei Inversion-Recovery-Sequenzen mit Wasser und Ethanol konnte keine Änderung der T_1 -Zeiten bei Beschallung mit Ultraschall festgestellt werden. Dazu wurde der Ultraschall sowohl auf der Resonanz der NMR als auch auf den Peaks des Frequenzverlaufs, aus den vorangegangenen Messungen eingestrahlt. Der alleinige Einfluss des Ultraschalls auf das Kernspin-Echo und damit auf die transversale Relaxationszeit T_2 brachte die Argumente, aufgrund der im Kapitel 2.1.5 erwähnten Theorie bezüglich der Diffusion als Einflussparameter der T_2 -Zeit, für eine gerichtete Bewegung durch den Ultraschall immer näher.

4.8 Abhängigkeit der Amplitudenänderung von der Viskosität

Interessant festzustellen war auch die Amplitudenänderung des Spin-Echos an Flüssigkeiten mit verschiedener Viskosität. Eine gute Möglichkeit bot hier das Wasser-Glyzerin-Gemisch an. Glyzerin lässt sich hervorragend in verschiedener Konzentration in Wasser lösen, zeigt aber allein keine Amplitudenänderung des Echos durch den Ultraschall. Hier sind die logarithmische Abhängigkeit der Viskosität von dem Grad der Konzentration an Glyzerin im Wasser

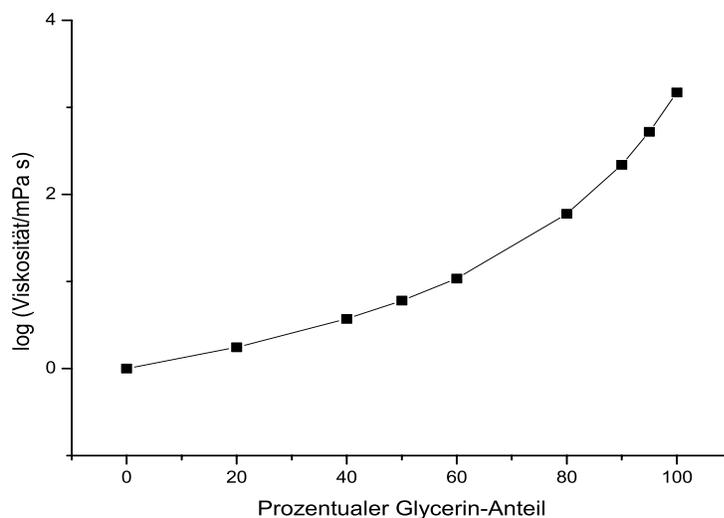


Abbildung 4.8: Logarithmische Abhängigkeit der Viskosität von dem Glycerin-Anteil in Wasser

und die nach der Datenanalyse entstandene Messergebnisse zweier Konzentrationen von Glyzerin und Wasser, 1:1 Gemisch bzw. 1:2 Gemisch, aufgenommen mit der üblichen Spin-Echo-Sequenz und 40ms langem US-Puls unterschiedlicher Position zwischen den um 60 ms verzögerten Anregungspulsen, dargestellt:

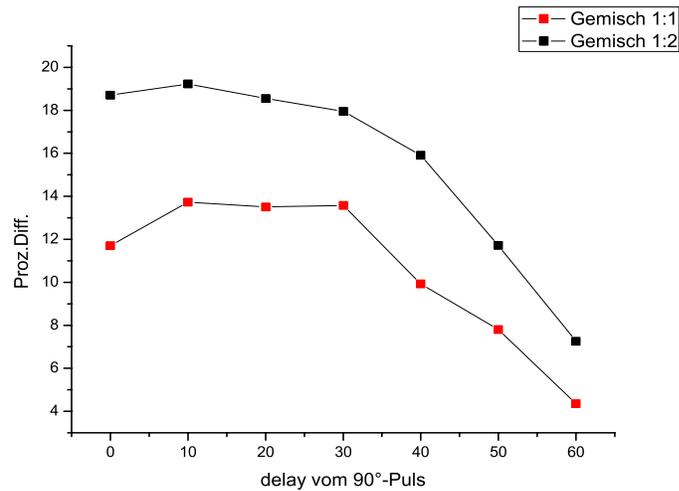


Abbildung 4.9: Amplitudenänderung von zwei Glycerin-Wasser-Gemischen bei variabler US-Puls-Position

Der deutliche Unterschied des US-Einflusses spricht für den im Kapitel 2.1.2 erwähnten Zusammenhang (Stokes-Einstein-Debye-Relation) der Korrelationszeit und damit der Relaxationszeit T_2 mit der Viskosität und für die Abhängigkeit dieses Ultraschall-Einflusses von der Korrelationszeit. Geringer Glycerin-Anteil bedeutet somit eine kleinere Viskosität, damit eine kürzere Korrelationszeit und, wie hier gezeigt, einen stärkeren US-Einfluss auf das Spin-Echo. Diese Tatsache bringt die Vermutung immer näher, dass eine durch den Ultraschall hervorgerufene Diffusion in der Flüssigkeit die Ursache für die zusätzliche Verkürzung der T_2 -Relaxationszeit bei Flüssigkeiten geringerer Viskosität sein kann.

Unter dem Mikroskop, ohne NMR (außerhalb des Magneten) und mittels eines im Wasser dünn gezogenen Tintenfadens konnte eine ruckartige Bewegung des Tintenfadens in Richtung und Tankt des Ultraschalls beobachtet werden. Allerdings dieser Sachverhalt kann allein die zeitliche Entwicklung des US-Einflusses in Hunderten von ms während der NMR-Sequenz nicht erklären, wenn der US-Puls selbst einige μs lang dauert.

Anhand der im gleichen Kapitel genannten Gradienten-Echo-Methode wird in der nächsten Zukunft möglich sein, die Zusammenhänge dieser Größen zu klären und in der physikalischen Erklärung des Ultraschall-Einflusses auf das Kernspin-Echo ein Schritt weiter zu kommen.

Kapitel 5

Diskussion und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit wurde anhand der Spin-Echo-Sequenz die Amplitudenänderung des Kernspinechos durch Ultraschallpulse an Wasser und Ethanol festgestellt und mit Variation verschiedener Parameter näher untersucht. Vorerst wurde der für die Messungen notwendige US-Emitter von dem NMR-Schwingkreis räumlich getrennt hergestellt, um ein direktes elektromagnetisches Übersprechen zu vermeiden. Zur Empfang-Unterdrückung von äußeren Hochfrequenzfeldern wurde die Helmholtz-Spule des NMR-Schwingkreises durch eine Torus-Spule ersetzt.

Das erste Mal wurde die Amplitudenänderung des Spinechos durch den Ultraschall bei einer Messung an Ethanol beobachtet. Mit der Unterdrückung der Ultraschall-Leitung vom Quarzstab zum Wasser durch Einsetzen eines dünnen Glasröhrchens in das Probenvolumen konnte gleichzeitig die Unterdrückung des US-Einflusses auf die Echoamplitude beobachtet werden. Diese Tatsache widerlegte die Vermutung eines durch elektromagnetisches Übersprechen hervorgerufenen Effektes.

Die darauf folgenden Messungen an Wasser, die durch eine starke Abnahme der Echoamplitude charakterisiert waren, bestätigten den nicht-resonanten US-Einfluss auf das Kernspinsystem. Damit und mit den T_1 -Messungen, die unbeeinflusst von der US-Einstrahlung blieben, konnte ein beschleunigter Besetzungszahlausgleich durch Phononenabsorption ähnlich des Sättigungseffektes der NAR ausgeschlossen werden.

Die beobachteten Resonanzen im Frequenzverlauf des US-Einflusses sind apparativ bedingt und können laut Berechnungen auf die Entstehung von stehenden Wellen im System aus Piezo-Keramik, Aluminium-Platte und Quarzstab zurückgeführt werden.

Bei Variation der vom US-Emitter erzeugten Schallenergie durch Änderung der US-Pulslänge bzw. der US-Betriebsspannung wurde ein linearer Zusammenhang mit der Amplitudenänderung des Echos durch den US festgestellt. Daraus resultieren zwei Hypothesen bezüglich der Energieabhängigkeit des US-Einflusses: 1) es besteht keine Proportionalität zwischen der an die Flüssigkeit abgegebenen US-Energie und der erzeugten Schallenergie aufgrund von Reflexionen, Absorptionen an den Grenzflächen zwischen den vorhandenen US-leitenden Medien und 2) die Proportionalität zwischen der an die Flüssigkeit abgegebenen US-Energie und der erzeugten Schallenergie ist erfüllt aber es gibt ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen der US-Energie und dem US-Einfluss auf das Kernspinecho. Des Weiteren wurde eine ruckartige Bewegung anhand eines im Wasser gezogenen Tintenfadens beim Einschalten des Ultraschallpulses unter Mikroskop sichtbar

gemacht. Diese Beobachtungen argumentieren für eine gerichtete Bewegung durch den Schallstrahlungsdruck. Mittels eines optischen Verfahrens wird es bald möglich sein, den Schallstrahlungsdruck zu bestimmen, um damit Erkenntnisse zur Erklärung dieser Zusammenhänge zu erhalten.

Es wurde die Abnahme des US-Einflusses auf die Echo-Amplitude mit steigender Viskosität der verschiedenen Wasser-Glyzerin-Mischungen festgestellt, die auf einen Zusammenhang mit der Diffusion hindeutet. Anhand der im Kapitel 2.1.5 genannten Gradienten-Echo-Methode wurden seit kurzem erste Messungen zur Diffusionsuntersuchung durchgeführt, die die Hypothese der durch den Ultraschall hervorgerufenen gerichteten Diffusion bestätigen.

Eine räumliche Auflösung des US-Einflusses mit Hilfe eines NMR-Tomographen wird zukünftig weitere Aufschlüsse über die Vorgänge während der Ultraschall-Einstrahlung geben, um damit in der physikalischen Erklärung des US-Einflusses auf das Kernspinecho ein Schritt weiter zu kommen. Die Nutzbarkeit diesen Effektes zeigt sich jetzt schon dadurch, dass beim Einsatz in der medizinischen Bildgebung die Echosignale in Abhängigkeit der Viskosität des Gewebes reduziert werden können und damit ein zusätzliches Parameter zur Kontrasterzeugung darstellt.

Literaturverzeichnis

- [1] J. KOWALEWSKI, L. MÄLER: *Nuclear Spin Relaxation in Liquids: Theory, Experiments and Applications*. Taylor u. Francis, 2006.
- [2] E. FUKUSHIMA, S.B.W. ROEDER: *Experimental Pulse NMR*. Addison-Wesley Publishing Co., 1982.
- [3] HARRIS, ROBIN K.: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Pitman, London, 1983.
- [4] GÜNTHER, HARALD: *NMR-Spektroskopie*. Thieme, Stuttgart, 3 Auflage, 1992.
- [5] TRAFICANTE, DANIEL: *Concepts in Magnetic Resonance, NMR Concepts*. Kingston RI.
- [6] OEHMS, O.: *Wechselwirkung des Kernspinsystems mit Ultraschall in einfachen Flüssigkeiten*. Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität Bonn, 2006.
- [7] G. SCHATZ, A. WEIDINGER: *Nukleare Festkörperphysik*. B.G. Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1997.
- [8] SOLOMON, I.: *Relaxation processes in a system of two spins*. Physical Review, 99(559-565), 1955.
- [9] BLOCH, F.: *Nuclear induction*. Physical Review, 70(460-474), 1946.
- [10] N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL, R.V. POUND: *Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption*. Physical Review, 73(697-712), 1948.
- [11] P. GILLIS, S.H. KOENIG: *Transverse relaxation of solvent protons induced by magnetized spheres: applications to ferritin, erythrocytes and magnetite*. Magn.Reson.Med., 5(323-345), 1987.
- [12] C.R.FISEL, J.L. ACKERMAN, R.B. BUXTON L.GARRIDO J.W. BELLIVEAU B.R. ROSEN T.J. BRADY: *MR contrast due to microscopically heterogeneous magnetic susceptibility: numerical simulations and applications to cerebral physiology*. Magn.Reson.Med., 17(336-347), 1991.
- [13] INTERNET: *FMRI*. www.kgu.de/bic/fmri-allgemein.htm, 09.02.2006.
- [14] AL'TŠHULER, S.A. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*.

- [15] KASTLER, A. *Experientia*, 8:1–9, 1952.
- [16] W. ROBINSON, W.G. PROCTOR. *Phys. Rev.*, 104:1344, 1956.
- [17] M. MENES, D.I. BOLEF. *Phys. Rev.*, 109:218, 1958.
- [18] D.I. BOLEF, M. MENES. *Phys. Rev.*, 114:1441, 1959.
- [19] BURKERSROHDE, W.: *Akustische Kernresonanz in Festkörpern*. Fortschritte der Physik, 18:479–526, 1970.
- [20] W.G. PROCTOR, W. H. TANTTILA. *Phys. Rev.*, 101:1757, 1956.
- [21] D.I. BOLEF, R.K. SUNDFORS: *Nuclear Acoustic Resonance*. Academic Press, INC., 1993.

Danksagung

Wenn ich etwas im Laufe meines Werdegangs auf keinen Fall bereue, dann ist es die Möglichkeit wahrgenommen zu haben, in der Gruppe vom Professor Maier die Diplomarbeit anzufangen. Mir wurde damit nicht nur die Ehre erwiesen, an der Seite eines großartigen Physikers und Menschen täglich zu arbeiten, sondern auch ein Teil seines Wissens, das sich keineswegs nur auf die Physik beschränkt, auf verständliche und gleichzeitig fesselnde Art vermittelt zu bekommen. Sein Umgang mit Menschen verschiedenen Alters und Qualifikation, sei es ein Student, der einen Prüfungstermin vereinbaren möchte, oder ein hoch-angesehener Universitätsprofessor, hat meinen tiefsten Respekt gewonnen. Die Energie, die er in die laufenden Experimente investiert, ohne davor zu scheuen, selbst die Werkstatt-Maschinen zu bedienen und die mehr als wohlverdiente, kostbare Freizeit zu opfern, erweckt in uns jungen werdenden Wissenschaftlern Hochachtung und Bewunderung. Auch wenn ich am Anfang der Diplomarbeit Hunderte von Kabeln sortieren und viel Zeit mit den mir nicht so vertrauten und beliebten Werkstatt-Maschinen verbringen musste, wusste der Professor immer sehr geschickt, die Arbeit zum Vergnügen zu machen. Für das schönste und erlebnisreichste Jahr meines Studiums möchte ich hiermit meinen herzlichsten Dank an Herrn Professor Maier richten.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. U. Thoma für die Übernahme des Koreferats.

Ein großes Dankeschön gilt Dr. Matz Haaks und André Engelbertz, die mir bei EDV-technischen bzw. NMR-technischen Fragen halfen, und die ihre Freizeit mit der Korrektur der vorliegenden Arbeit verbringen mussten.

Für ein sehr angenehmes multikulturelles Arbeitsklima möchte ich mich bei meinen beiden NMR-Kollegen Ole Oehms und Nouri Elmiladi herzlich bedanken. Sie hatten auch in Tagen ermüdender Arbeit und wenig zufriedenstellender Messergebnisse immer einen Scherz und ein ermutigendes Wort für das dritte 'Keller-Kind' parat.

Ohne die Fröhlichkeit von Christine Negrini, Stefanie Haubrich und Poornima Anbalagan, die Hilfsbereitschaft von Ingo Müller, Thorsten Müller, Dr. Torsten Stab, Patrick Eich und Reza Zamani, die Witze von Christian 'Leo' Lenk und Dr. Lucian Stefan, die Heiterkeit von Katrien Huysmans, Judith Fingerhuth und Hilke Hattermann wären mit Sicherheit die Schicksalsschläge, technischen Probleme oder Tage ohne Messergebnisse während meiner Diplomarbeit schwieriger zu bewältigen gewesen. Allen gebühre ich ein herzliches Dankeschön.

Ein besonderes Dankeschön gilt Herrn Habenstein, der mit seiner Lebenserfahrung über den Ultraschall und die Elektrotechnik bei unseren US-Untersuchungen einen sehr wichtigen Beitrag geleistet hat.

Zum Schluss aber nicht zuletzt möchte ich den wichtigsten Menschen in meinem Leben danken, meiner Mutter und meinem Freund. Sie gaben mir die Kraft und das Vertrauen, die ich in der letzten Phase meiner Diplomarbeit wie die Luft zum Atmen benötigte.