

Wechselwirkung des Kernspinsystems mit Ultraschall in einfachen Flüssigkeiten

von Ole Benjamin Oehms

Diplomarbeit in Physik

angefertigt am

Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität Bonn

im Mai 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
Koreferent: Priv. Doz. Dr. R. Vianden

Bonn, den 10.05.2006

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	NMR	3
2.1.1	Grundlagen der NMR	3
2.1.2	Längsrelaxation	8
2.1.3	Querrelaxation	10
2.1.4	Pulssequenzen der NMR	12
2.1.5	Der Skineffekt	14
2.2	Signalverarbeitung	15
2.2.1	Rechteckpuls	15
2.2.2	Abtasttheorem	17
2.2.3	Fouriertransformation des FID	18
2.3	Ultraschall	20
2.3.1	Die Ultraschallwelle	20
2.3.2	Physikalische Eigenschaften des Ultraschalls	21
2.3.3	Reflexion an Grenzflächen	22
2.3.4	Ultraschallerzeugung	23
2.3.5	Das Schallfeld	24
2.3.6	Nuclear Accoustic Resonance	27
3	Experimenteller Aufbau	29
3.1	Der Magnet	29
3.1.1	Magnetfelddrift	31
3.2	Die Probenträger	32
3.2.1	NMR-Probenträger	32
3.2.2	Ultraschall-Probenhalter	35
3.3	Signalverarbeitung	36
3.3.1	NMR Spektrometer	36
3.3.2	Ankopplung des Ultraschalls	38
3.4	Ablauf der Messung	40
4	Ergebnisse	41
4.1	Driftkorrektur	41
4.2	Resonanzkurven	41

4.3	Ultraschalleinfluss	43
4.4	Elektromagnetisches Übersprechen	45
4.5	Frequenzverlauf des Einflusses	45
4.6	T ₁ -Zeit-Messungen	47
4.7	Variation der Schallenergie	47
4.8	Variation der Pulsposition	48
5	Diskussion und Ausblick	51

Kapitel 1

Einleitung

Kernspinresonanz und Ultraschall sind zwei Verfahren, die bereits seit über 25 Jahren, bzw. über 50 Jahren im Falle des Ultraschalls, als zerstörungsfreie Methoden zur Bildgebung im medizinischen Bereich zum Einsatz kommen. Dementsprechend sind beide Verfahren sehr weit entwickelt und selbst mit riesigem Aufwand sind nur noch kleine Fortschritte zu erreichen.

Die kernmagnetische Resonanz oder kurz NMR (Nuclear Magnetic Resonance) wurde 1946 fast zeitgleich in Harvard durch E. M. Purcell [1] und in Stanford von F. Bloch [2] experimentell nachgewiesen. Seitdem hat sie aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten in alle naturwissenschaftlichen Bereiche Einzug erhalten. In der Chemie, Biochemie und Biologie wird sie vor allem zur Strukturuntersuchung von Molekülen verwendet. In der Physik u.a. zur Untersuchung von Festkörpereigenschaften. Am ehesten bekannt wird sie dem Laien allerdings aus dem Klinikalltag sein, wo sie in den Kernspintomographen zur bildlichen Darstellung von Körpergeweben zum Einsatz kommt.

Bei der NMR nutzt man aus, dass sich die Kernspins einer Probe in einem äußeren Magnetfeld zu einem etwas größeren Anteil parallel zu diesem Magnetfeld ausrichten, als antiparallel dazu. Mit Hilfe von zeitlich begrenzten hochfrequenten Feldern, oder kurz HF-Pulsen, kann dieser Gleichgewichtszustand gestört werden. Bei der Rückkehr ins Gleichgewicht lässt sich ein hochfrequentes Signal beobachten. In den Tomographen sind es alle Protonen im Interessengebiet, die zu diesem Signal beitragen.

Jedes Gewebe kann durch charakteristische Zeitkonstanten beschrieben werden, die ein Maß für die Dauer der Rückkehr in den Gleichgewichtszustand darstellen. Diese Zeitkonstanten heißen Relaxationszeiten und werden mit T_1 bzw. T_2 abgekürzt. Eine weitere wichtige gewebespezifische Größe, die in der Bildgebung eine Rolle spielt, ist die Protonendichte. Für jede dieser drei Größen gibt es spezielle Pulssequenzen, die für einen jeweils guten Kontrast bezüglich dieser Größe sorgen. Sollen beispielsweise zwei Gewebe dargestellt werden, die ähnliche Relaxationszeiten haben, sich aber in der Protonendichte stark unterscheiden, so benutzt man für die Datengewinnung eine Pulssequenz, die für einen guten Kontrast bezüglich der Protonendichte sorgt.

Probleme treten dann auf, wenn sich zwei Gewebe in allen drei Größen nur wenig unterscheiden. Dann nämlich muss eine der Größen für eines der Gewebe durch Einflussnahme von außen verändert werden, um gute Kontraste zu erhalten. Im medizinischen Bereich kann über die gewebespezifische Zugabe von Molekülen mit einem ungepaarten

Elektronenpaar, die als paramagnetische Substanzen bezeichnet werden, die T_1 -Zeit stark reduziert werden.

Eine andere Möglichkeit die T_1 -Zeit zu verkürzen ist die Beschallung der zu untersuchenden Probe mit Ultraschall. Bereits 1952 wurde von Kastler [3] und Al'tšhuler [4] vorhergesagt, dass Ultraschall die Spins eines Festkörpers zu Übergängen anregen kann. Dabei baut sich der Gleichgewichtszustand schneller wieder auf und die T_1 -Zeit wird verkürzt. Diese Vorhersage wurde einige Jahre später experimentell bestätigt. Da der menschliche Körper aber zu etwa 70 Prozent aus Wasser besteht, wäre ein ähnlicher Effekt des Ultraschalls in Flüssigkeiten sehr interessant für die medizinische Anwendung. Aber auch jeder andere Einfluss des Ultraschalls, der zur Kontrastgewinnung beitragen könnte, wäre von allergrößtem Interesse.

Die Aufgabenstellung in dieser Diplomarbeit war also die Suche nach einem Effekt des Ultraschalls auf die NMR-Messung an einer Flüssigkeit.

In seiner Diplomarbeit konnte Tyler D. Hartman [5] bereits zeigen, dass bei NMR-Messungen an Wasser, mit Ultraschall ein deutlicher Unterschied zu Messungen ohne Ultraschall sichtbar wird. Er konnte allerdings nicht nachweisen, dass dieser Unterschied wirklich dem Ultraschall zuzuschreiben ist und nicht etwa einem elektromagnetischen Übersprechen vom Ultraschallemitter oder seiner Spannungszuführung auf den Schwingkreis, der auch die Signale der Spins empfängt.

Die erste Aufgabe war es also, einen Versuchsaufbau zu entwickeln, der elektromagnetisches Übersprechen weitestgehend unmöglich macht, um sicher sein zu können, dass eine Wirkung bei Messungen mit Ultraschall, diesem auch wirklich zuzuschreiben ist. Danach wurden Messungen durchgeführt bei denen Übersprechen ausgeschlossen werden konnte, aber dennoch ein sehr großer Einfluss des Ultraschalls sichtbar wurde. Es handelte sich dabei aber nicht um einen resonanten Effekt, wie er in Festkörpern auftritt, sondern vermutlich um einen Durchmischungseffekt. Nach ersten Messungen bleibt die T_1 -Zeit dadurch unbeeinflusst. Es zeigte sich aber, dass die Wirkung des Ultraschalls von der Viskosität der Flüssigkeit abhängt, so dass man eine vierte gewebespezifische Größe hätte, die für das Erzeugen von Kontrasten in der Kernspintomographie bei gleichzeitiger Verwendung von Ultraschall genutzt werden könnte. Die Physik hinter diesem Einfluss ist zur Zeit allerdings erst in Grundzügen verstanden.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 NMR

2.1.1 Grundlagen der NMR

Zeemanaufspaltung der Energieniveaus

Bei der NMR nutzt man die Tatsache aus, dass Protonen und Neutronen und dadurch auch alle Atomkerne einen Eigendrehimpuls \vec{I} besitzen, der in Fachkreisen einfach als Kernspin bezeichnet wird. Der Kernspin ist verknüpft mit einem magnetischen Dipolmoment $\vec{\mu}$

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

Dabei ist:

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

Über dieses magnetische Moment treten Atomkerne in Wechselwirkung mit magnetischen Feldern. Bringt man einen Atomkern in ein äußeres Magnetfeld \vec{B}_0 , so tritt er über sein magnetisches Moment in Wechselwirkung mit diesem. Das magnetische Moment präzediert dann um die Achse des Magnetfeldes. Allerdings gibt es nur ganz bestimmte erlaubte Werte für seine Komponente parallel zum Magnetfeld, da die Kernspin-Energieniveaus, durch den Kern-Zeeman Effekt jeweils um

$$\Delta E_m = -\gamma \hbar B_0 m \quad (2.2)$$

verschoben werden, was zur Bildung von $2I+1$ äquidistanten Unterniveaus mit Abstand

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (2.3)$$

führt. Hierbei ist m die magnetische Quantenzahl, die alle Werte in ganzzahligen Abständen von $-I$ bis I annehmen kann. Das Proton z.B. hat Kernspin $I=1/2$. Deshalb erfolgt hier die

Aufspaltung in nur zwei Unterniveaus. Da im Rahmen dieser Diplomarbeit ausschließlich mit Protonen gearbeitet wurde, wird im weiteren Verlauf nur dieser Fall betrachtet.

Ein einzelnes Proton kann also zwei verschiedene Spinzustände annehmen. Beim Übergang in den anderen Zustand muss es entweder ein Energiequant der Energie ΔE aufnehmen oder abgeben, je nachdem, ob es sich zunächst im tieferen oder höheren Zustand befindet. Es gilt $E = \hbar\omega$. Mit Gleichung 2.3 folgt daraus:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (2.4)$$

womit die Larmor-Frequenz bezeichnet wird.

Wenn man sehr viele Protonen betrachtet, dann finden sehr viele Übergänge zwischen den beiden Niveaus statt. Allerdings bildet sich ein Gleichgewichtszustand aus, bei dem gleich viele Übergänge in beiden Richtungen stattfinden. Das Besetzungszahlverhältnis der beiden Energieniveaus wird durch die Boltzmannverteilung beschrieben:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (2.5)$$

- n_1 ist dabei die Anzahl der Teilchen im energetisch höheren Niveau,
- n_2 die Anzahl der Teilchen im tieferen Niveau,
- ΔE ist die Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus,
- k stellt die Boltzmannkonstante dar,
- und T die Temperatur.

Die Magnetisierung

Als Polarisation p bezeichnet man das Verhältnis aus Besetzungszahldifferenz und Gesamtzahl der Teilchen:

$$p = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \quad (2.6)$$

Bei Raumtemperatur und einer typischen Magnetfeldstärke von 1T (T=Tesla), erhält man eine Polarisation von etwa 10^{-6} . Das bedeutet, dass sich von 2 Millionen Protonen durchschnittlich 1000001 im tieferen Zustand und 999999 im höheren Zustand befinden! Da man erst ab ca. 10^{13} polarisierten Protonen Signal bekommt, das sich vom allgegenwärtigen Rauschen abhebt, benötigt man unter diesen Umständen mindestens 10^{19} Protonen in der zu untersuchenden Probe. Das hört sich mehr an als es in Wirklichkeit ist, da z.B. bereits ein Gramm Wasser über 10^{22} Protonen enthält.

Wenn man sich diese Zahlen vor Augen führt, dann sieht man schnell ein, dass es ziemlich unpraktisch ist, die einzelnen Spins zu betrachten, wenn man verstehen möchte, was bei einer NMR-Messung passiert. Stattdessen summiert man einfach alle Spins bzw. alle magnetischen Momente $\vec{\mu}_i$ der beteiligten Protonen auf und führt dann eine Normierung durch, indem man durch das Volumen (V) teilt. Man erhält einen resultierenden Vektor

\vec{M} , die sogenannte Magnetisierung.

$$\vec{M} = \sum_i \frac{\vec{\mu}_i}{V} \quad (2.7)$$

In einem Magnetfeld \vec{B} wirkt auf ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ ein Drehmoment \vec{D}_μ :

$$\vec{D}_\mu = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (2.8)$$

Folglich erhält man für das resultierende Gesamtdrehmoment:

$$\vec{D} = \sum_i \vec{\mu}_i \times \vec{B} = V \vec{M} \times \vec{B} \quad (2.9)$$

Andererseits hängt der Drehimpuls \vec{L}_μ mit dem magnetischen Moment über das gyro-

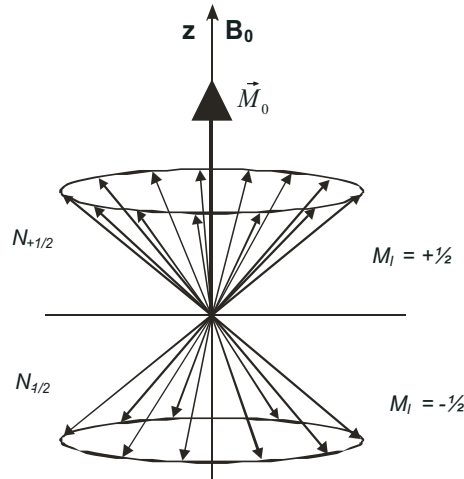


Abbildung 2.1: [6] Dargestellt sind exemplarisch einige magnetische Momente im Boltzmann-Gleichgewicht. Die Phasen sind rein zufällig verteilt, weshalb die Magnetisierung keine resultierenden xy-Komponenten hat. Bei Wasserstoff gibt es zwei mögliche Einstellungen für die z-Komponente des magnetischen Momentes. Die Überbesetzung des energetisch tieferen Niveaus führt zu einer resultierenden z-Komponente der Magnetisierung \vec{M}_0 . Es gilt also: $\vec{M}_0 = M_{z0} \vec{e}_z$.

magnetische Verhältnis γ zusammen:

$$\vec{L}_\mu = \gamma \vec{\mu} \quad (2.10)$$

Für den Gesamtdrehimpuls ergibt sich:

$$\vec{L} = \sum_i \gamma \vec{\mu}_i = V \gamma \vec{M} \quad (2.11)$$

Bedenkt man, dass die zeitliche Ableitung des Drehimpulses dem Drehmoment entspricht,

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{D} \quad (2.12)$$

dann erhält man für die zeitliche Ableitung der Magnetisierung:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\vec{M} \times \vec{B} \quad (2.13)$$

Dies ist die Bewegungsgleichung der Magnetisierung in ihrer einfachsten Form. Sie besagt, dass in einem äußeren Magnetfeld \vec{B} die Magnetisierung um die Achse dieses Magnetfeldes mit der Frequenz $\vec{\omega} = \gamma\vec{B}$ präzediert. Handelt es sich bei dem Magnetfeld um das statische Feld \vec{B}_0 bei einer NMR-Messung, so entspricht $\vec{\omega}$ der Larmorfrequenz: $\vec{\omega}_0 = \gamma\vec{B}_0$

Angenommen das äußere Magnetfeld \vec{B}_0 liegt in z-Richtung. Dann sind die Komponenten der magnetischen Momente in x- und y-Richtung rein zufällig verteilt. Addiert man sie vektoriell auf, heben sie sich gegenseitig zu null weg. Im Gleichgewicht $\vec{M}=\vec{M}_0$ gilt also:

$$\vec{M}_{xy0} = 0 \quad (2.14)$$

Die z-Komponenten heben sich nur bis auf das Ungleichgewicht aus der Boltzmann-Verteilung gegenseitig auf. Der Anteil der Protonen, der überschüssig ist, liefert also einen resultierenden Beitrag zur Magnetisierung:

$$M_0 = M_{z0} \quad (2.15)$$

Puls-NMR

Bei Puls-NMR Messungen bringt man die Magnetisierung durch Einstrahlen eines hochfrequenten magnetischen Wechselfeldes \vec{B}_1 in der x-y-Ebene aus dem Gleichgewicht und beobachtet das Signal, das bei der Rückkehr in dieses Gleichgewicht von der Magnetisierung erzeugt wird. Wie das im einzelnen funktioniert versteht man am Besten, wenn man sich in das, mit der Hochfrequenz mitrotierende Koordinatensystem begibt. In diesem heißen die Koordinaten nicht mehr x,y,z, sondern x',y',z', wobei die z-Achse unverändert bleibt und damit z'=z gilt. Wir wählen die Achsen nun so, dass \vec{B}_1 immer in Richtung von x' liegt. Die Rotationsfrequenz von Koordinatensystem und Wechselfeld sei $\vec{\omega} = \omega\vec{e}_z$. In diesem rotierenden System lautet die Bewegungsgleichung:

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

mit:

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

Da \vec{B} sich aus den Feldern \vec{B}_0 und \vec{B}_1 zusammensetzt und das Wechselfeld um die z-Achse rotiert (Abb.2.2), erhält man in Komponenten Schreibweise für \vec{B}_{eff}

$$\vec{B}_{eff} = \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right)\vec{e}_{z'} + B_1\vec{e}_{x'} \quad (2.17)$$

Da $\vec{B}_0 = \vec{\omega}_0/\gamma$, ergibt sich für den Fall dass $\vec{\omega} = \vec{\omega}_0$ eine verschwindende z' -Komponente. Das bedeutet: wenn man ein Hochfrequenzfeld in der xy -Ebene mit der Larmorfrequenz einstrahlt, dann präzediert die Magnetisierung im rotierenden System um die x' -Achse mit der Frequenz $\vec{\omega}_1 = \gamma\vec{B}_1$. Die Dauer und die Amplitude bestimmen also, wie weit die Magnetisierung gedreht wird. Entsprechen beispielsweise $t_{90}\vec{\omega}_1 = 90^\circ$, so spricht man von einem 90° -Puls, nach dem die Magnetisierung auf der y' -Richtung liegt. Nach $2t_{90} = t_{180}$ liegt sie in der negativen z' -Richtung. Man kann sie also nach Belieben aus dem Boltzmann-Gleichgewicht bringen.

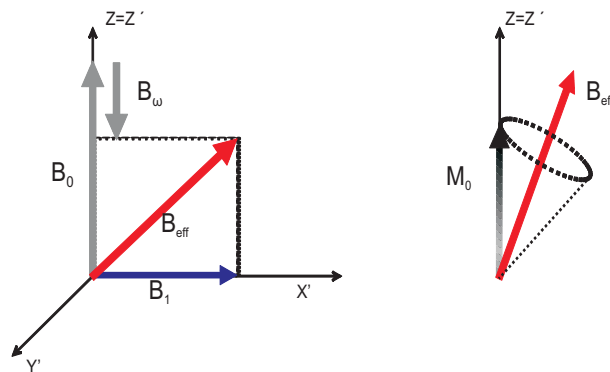


Abbildung 2.2: [7] (Links) Im rotierenden Bezugssystem liegt B_1 fest auf der x' -Achse, B_0 wird teilweise durch das „Scheinfeld“ B_ω kompensiert. (Rechts) Die Magnetisierung präzediert um das effektive Magnetfeld B_{eff} .

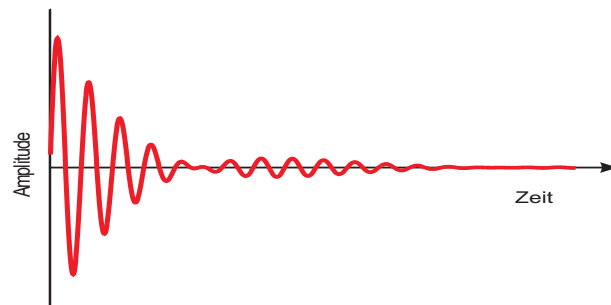


Abbildung 2.3: [5] Nach einem HF-Puls induziert die präzedierende Magnetisierung ein HF-Signal in der NMR-Schwing-Spule, die als Sende- und Empfangsantenne fungiert. Dieses Signal besteht in der Regel aus einem Frequenzgemisch, das mit Hilfe der Fouriertransformation quantitativ in seine Frequenzanteile zerlegt werden kann.

Nach Abschalten des Pulses präzediert die Magnetisierung mit der Larmorfrequenz um die z -Achse und kehrt allmählich in das Gleichgewicht zurück. Diesen Prozess bezeichnet man als Relaxation. Während der Relaxation induziert die Magnetisierung ein Wechselspannungssignal in einer Spule, das als freier Induktionszerfall „FID“-Signal (engl: Free Induction Decay) bezeichnet wird. Es enthält nicht nur eine einzige Larmorfrequenz, sondern ein Gemisch aus Larmorfrequenzen, weil das äußere Magnetfeld nicht über das ganze

Probenvolumen homogen ist.

Man kann dieses Signal mit Hilfe der Fouriertransformation in die unterschiedlichen Frequenzen quantitativ zerlegen. Hierin liegt auch der große Vorteil der Puls-NMR, wie ich sie gerade beschrieben habe, gegenüber der CW-NMR (Continuous Wave NMR). Bei letzterer wird die Dauer des Hochfrequenzfeldes nicht zeitlich begrenzt. Stattdessen variiert man allmählich die Frequenz und beobachtet die Energieabsorption bei den unterschiedlichen Frequenzen. Da man die gleiche Information bei der Puls-NMR mit einer einzigen Messung gewinnt, bietet sie einen enormen Zeitgewinn.

2.1.2 Längsrelaxation

Unter der Relaxation versteht man die Rückkehr der Magnetisierung ins Boltzmann-Gleichgewicht. Dabei unterscheidet man zwischen zwei Anteilen: Der longitudinalen (Längsrelaxation) und der transversalen Relaxation (Querrelaxation). Die Längsrelaxation fasst die Mechanismen zusammen, die dafür sorgen, dass sich die z-Komponente der Magnetisierung bis zu ihrem Maximalwert im Gleichgewicht wieder aufbaut. Die Querrelaxation beinhaltet die Mechanismen die für den Abbau der Komponente in der x-y-Ebene zuständig sind. Die Nomenklatur kommt dadurch zustande, dass man in der NMR die Richtung parallel zum äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 als Längsrichtung bezeichnet. Entsprechend liegt die dazu senkrechte Ebene „quer“ zum Magnetfeld.

Sowohl Längsrelaxation als auch Querrelaxation werden durch eine Zeitkonstante beschrieben, die ein Maß für die Geschwindigkeit der Rückkehr ins Gleichgewicht darstellt. Diese Konstante wird für die Längsrelaxation mit T_1 und für die Querrelaxation mit T_2 bezeichnet. T_1 gibt die Zeit an, die verstreicht, bis die z-Komponente bis auf $1/e$ ihren Gleichgewichtszustand erreicht hat. Entsprechend gibt T_2 die Zeit an bis die Quermagnetisierung bis auf $1/e$ abgenommen hat. Nach einem 90° -Puls gilt für die Längsmagnetisierung damit:

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (2.18)$$

bzw. nach einem 180° -Puls:

$$M_z(t) = M_0(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (2.19)$$

Eine andere Bezeichnung für die Längsrelaxation ist „Spin-Gitter“ Relaxation. Bei einem HF-Puls wird vom Spinsystem Energie dem HF-Feld entzogen, was das Umklappen von einzelnen Spins bewirkt und eine Rotation der Magnetisierung zur Folge hat. Diese Energie muss nach dem Abschalten des Pulses abgegeben werden, damit der Gleichgewichtszustand wieder hergestellt werden kann. „Gitter“ beschreibt hierbei die Summe aller Freiheitsgrade des Systems mit Ausnahme der Spinfreiheitsgrade.

Ein Atom im angeregten Zustand kann die überschüssige Energie entweder durch spontane oder durch stimulierte Emission abgeben. Die spontane Emission ist bei Radiofrequenzen sehr unwahrscheinlich und praktisch gibt jedes angeregte Atom seine Energie durch stimulierte Emission ab. Diese Übergänge werden stimuliert durch Felder, die mit der Larmorfrequenz des Atoms fluktuieren. Für diese gibt es mehrere Ursachen. T_1 setzt sich

daher aus verschiedenen Anteilen zusammen [7]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1,dip}} + \frac{1}{T_{1,quad}} + \frac{1}{T_{1,e}} + \frac{1}{T_{1,para}} + \frac{1}{T_{1,cross}} + \frac{1}{T_{1,X}} \quad (2.20)$$

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

In Flüssigkeiten sind die Dipol-Wechselwirkung, die Quadrupolwechselwirkung und der Einfluss von paramagnetsichen Verunreinigungen von Bedeutung. Bei den restlichen Anteilen wird auf weiterführende Literatur verwiesen ([8], [9]).

Dipol-Wechselwirkung

Die Dipol-Wechselwirkung kommt durch die Wechselwirkung zwischen den Kernmomenten zustande. Durch ihre Bewegung sind die Kerne neben dem statischen B_0 -Feld einem zeitlich fluktuierenden Zusatzmagnetfeld B_{lok} ausgesetzt, das durch die Kernmomente der Atome der Umgebung erzeugt wird. Wenn die Reorientierungszeit der Atome, die auch als Korrelationszeit τ_c bezeichnet wird, bei der Bewegung in der Größenordnung des Kehrwertes der Larmorfrequenz liegt, dann „sieht“ der Atomkern ein, mit der Larmorfrequenz fluktuierendes, lokales Magnetfeld, und kann mit ihm in Resonanz treten und Energie an das Gitter abgeben bzw. vom Gitter aufnehmen und es kommt zu Übergängen. Die T_1 -Zeit ist dabei umgekehrt proportional zur Reorientierungszeit, d.h. je schneller sich die Atome bewegen, desto länger ist die T_1 -Zeit. [10]

Quadrupol-Wechselwirkung

Atomkerne mit einem Kernspin $I > \frac{1}{2}$ (Protonen also nicht) besitzen ein elektrisches Quadrupolmoment, weil ihre Ladungsverteilung nicht kugelsymmetrisch ist. Dadurch kommt es zu elektrischen Gradienten und durch die Bewegung der Atome kommt es zu zeitlich fluktuierenden Gradienten, an die das Quadrupolmoment ankoppelt. Es kommt zu Wechselwirkungen wenn diese Fluktuationen im Bereich der Larmorfrequenz liegen.

Man kann die Stärken der Dipol-Dipol- und der Quadrupol-Wechselwirkung miteinander vergleichen. Erstere ist für zwei gleich große Dipolmomente μ im Abstand r proportional zu μ^2/r^3 . Für die Wechselwirkung eines Quadrupolmomentes Q im Abstand r zu einem Ion mit Ladung e gilt folgende Proportionalität: e^2Q/r^3 . Das Verhältnis der beiden Wechselwirkungen ist also etwa: e^2Q/μ^2 . Im Allgemeinen liegt dieses Verhältnis bei

10 bis 10^3 . Damit überwiegt die Quadrupolwechselwirkung in der Regel gegenüber der Dipol-Wechselwirkung. [11]

Paramagnetische Relaxation

Die Anwesenheit von paramagnetischen Substanzen führt zu einer Verkürzung der T_1 -Zeit. Der Effekt, den man dabei ausnutzt, ist der gleiche wie bei der Dipol-Wechselwirkung. Paramagnetische Moleküle besitzen ein ungepaartes Elektron, das im Vergleich zu einem Proton zu einem bis zu 1000 mal größeren magnetischen Dipolmoment führt. Dadurch ist die Dipolwechselwirkung wesentlich stärker und es kommt schneller zu Übergängen.

Jetzt könnte man denken, das paramagnetische Molekül könnte nur die Protonen in seiner unmittelbaren Umgebung zu Übergängen stimulieren. Dem ist nicht so, da durch Spin-Flip-Prozesse auch sehr weit entfernte Protonen zu Übergängen angeregt werden können. Dabei regt das erste Proton ein benachbartes an und geht dabei selbst in den Grundzustand über. Der angeregte Spin wandert so von Proton zu Proton bis er schließlich den Einflussbereich der Verunreinigung erreicht und das entsprechende Proton die Energie abgibt. [9]

2.1.3 Querrelaxation

Die Querrelaxation, oder auch Spin-Spin-Relaxation, sorgt dafür, dass die Magnetisierung in der x-y-Ebene nach einem HF-Puls wieder verschwindet. Nach einem 90° -Puls präzedieren alle Spins, die einen Beitrag zur Magnetisierung leisten, in Phase. Alle Prozesse, die zur Abnahme der Querrelaxation beitragen, mit Ausnahme des Einflusses der Inhomogenitäten des äußeren Magnetfeldes, werden in der T_2 -Zeitkonstanten zusammengefasst [9]:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2,\sigma\sigma}} + \frac{1}{2T_1} \quad (2.21)$$

- $\frac{1}{T_{2,\sigma\sigma}}$ ist der Anteil, den die Spin-Spin-Wechselwirkung an der Abnahme der Quermagnetisierung hat.

Die Abnahme der Längsmagnetisierung hat natürlich auch einen Einfluss auf die Quermagnetisierung. Je mehr sich die Längsmagnetisierung dem Gleichgewichtszustand nähert, desto mehr geht auch die Quermagnetisierung verloren. Deswegen hängt T_2 auch von T_1 ab.

Spin-Spin-Wechselwirkung

Der Übergang eines Kerns in einen anderen Zustand ist mit der Veränderung des magnetischen Feldes an den Orten benachbarter Kerne verbunden. Diese werden dadurch zu einem Übergang in die entgegengesetzte Richtung angeregt. Dieser Prozess ist uns schon im Abschnitt über paramagnetische Verunreinigungen begegnet: Der Spin-Flip-Prozess (oder auch Flip-Flop-Prozess [12]). Durch diese Spin-Flip-Prozesse geht die Phasenkohärenz verloren, weil die Phase während der Wechselwirkungsdauer eingefroren bleibt. Die Quermagnetisierung nimmt dadurch ab. Dieser Prozess bewirkt keine Änderung der Besetzungszahlen der Niveaus, da die Spins jeweils paarweise umklappen. Es handelt sich um

einen rein entropischen Prozess. Spin-Flip-Prozesse sind an Festkörpern stärker ausgeprägt als in Flüssigkeiten.

Magnetfeldinhomogenitäten

Gäbe es keine Inhomogenitäten des Magnetfeldes, so wäre der zeitliche Verlauf der Quermagnetisierung nach einem 90° -Puls:

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (2.22)$$

Der Verlauf des Signals, das die NMR-Schwingspule empfängt, fällt allerdings in der Realität mit einer wesentlich kleineren Zeitkonstanten ab. Das kommt daher, dass das äußere Magnetfeld nicht über das gesamte Probenvolumen konstant ist. Die Spins in unterschiedlichen Bereichen des Probenvolumens „sehen“ ein unterschiedliches Magnetfeld und haben dadurch unterschiedliche Larmorfrequenzen. Einige Spins präzedieren daher schneller, andere langsamer und die Phasenkohärenz geht verloren (Abb. 2.4). Die Zeitkonstante, die diesen Einfluss der Inhomogenitäten berücksichtigt, wird T_2^* genannt.

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_{2,\sigma\sigma}} + \frac{1}{2T_1} + \gamma\Delta B_0 = \frac{1}{T_2} + \gamma\Delta B_0 \quad (2.23)$$

Hierbei stellt $\gamma\Delta B_0$ den Diffusionsterm dar. Er enthält sowohl die Inhomogenitäten des Magnetfeldes, als auch die Diffusionsgeschwindigkeit in der Flüssigkeit, da sich bei einer starken Diffusion ein kleiner Gradient stärker auswirkt als bei schwacher Diffusion.

Damit ist der reale zeitliche Verlauf der Quermagnetisierung gegeben durch:

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{-\frac{t}{T_2^*}} \quad (2.24)$$

In Flüssigkeiten sind die Kerne wesentlich beweglicher und sehen dadurch nur ein mitt-



Abbildung 2.4: [5] Einfluss der Feldinhomogenitäten auf die Phasenkohärenz nach einem 90° -Puls. (A) Nach dem 90° -Puls präzedieren alle Spins, die einen Beitrag zur Magnetisierung leisten, in Phase. (B) Durch die Feldinhomogenitäten präzedieren die Spins unterschiedlich schnell und es kommt zu einer Auffächerung. (C) Die Kohärenz geht durch diese zunehmende Auffächerung letztlich komplett verloren. Die Magnetisierung hat jetzt keine Komponente mehr in der x-y-Ebene.

leres lokales Feld, das viel kleiner ist als die tatsächlichen Felder. Inhomogenitäten des Feldes kommen daher nicht so stark zur Geltung wie an Festkörpern. Daher ist in Flüssigkeiten die T_2^* -Zeit wesentlich länger als in Festkörpern. Diese Vergrößerung der T_2^* -Zeit durch die höhere Beweglichkeit in Flüssigkeiten wird auch als „motional narrowing“ bezeichnet, da sich dadurch die Linienbreite verschmälert.

2.1.4 Pulssequenzen der NMR

Bei den Messungen in dieser Diplomarbeit wurde von zwei unterschiedlichen Pulssequenzen Gebrauch gemacht. Der Inversion-Recovery-Sequenz zur Bestimmung von T_1 und der Spin-Echo-Sequenz zur Bestimmung von T_2 .

Spin-Echo-Sequenz

Wie bereits erwähnt, fällt das FID-Signal nach einem 90° -Puls mit der Zeitkonstanten T_2^* ab. Wir können also anhand des Signals T_2^* bestimmen. Für uns sind aber die Inhomogenitäten des Magnetfeldes von keinerlei Interesse und wir wollen daher T_2 bestimmen. Dazu geben wir nach einer gewissen Zeit $T_E/2$ nach dem 90° -Puls, der sogenannten „halben Echozeit“, einen 180° -Puls auf unsere Probe. Dadurch werden alle Spins gespiegelt und man kann den Einfluss der Magnetfeldinhomogenitäten rückgängig machen. Die Spins, die zu schnell sind und vorneweg laufen, laufen nach dem 180° -Puls plötzlich hinterher und holen nach der gleichen Zeitspanne die Spins mit der mittleren Geschwindigkeit wieder

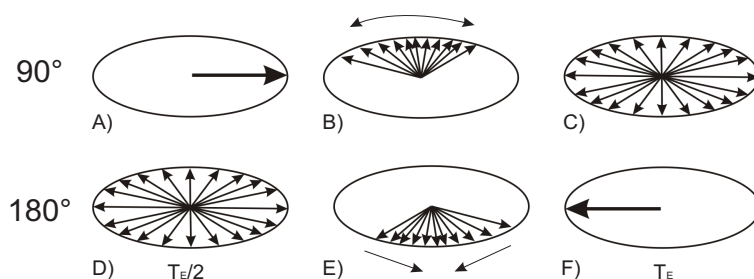


Abbildung 2.5: [5] (A) Nach dem 90° -Puls präzedieren alle Spins in Phase. (B) Durch die Magnetfeldinhomogenitäten fächern die Spins allmählich auf. Die Amplitude des Signals nimmt dadurch ab. (C) Die Spins sind komplett aufgefächert. Die Magnetisierung hat keinerlei Komponente mehr in der x-y-Ebene. (D) Durch den 180° -Puls nach der halben Echozeit werden alle Spins gespiegelt. Die „schnellen“ laufen jetzt hinterher, die „langsamen“ vorneweg. (E) Die Spins sind schon wieder teilweise zusammengelaufen. Die Magnetisierung hat wieder eine Komponente in der x-y-Ebene und das Echo wächst langsam. (F) Nach der Echozeit sind alle Spins wieder zusammengelaufen mit Ausnahme derer, die durch die Spin-Spin- und die Spin-Gitter-Wechselwirkung weggefallen sind. Das Echosignal hat seine maximale Amplitude erreicht.

ein. Genau umgekehrt geht es den langsamen Spins. Sie laufen zunächst hinterher, sind aber nach dem 180° -Puls plötzlich an der Spitze des Feldes. Nach der gleichen Zeitspanne werden aber auch sie wieder von den Spins mittlerer Geschwindigkeit eingeholt. Nach der Echozeit T_E laufen also alle Spins wieder zusammen und ein Echo entsteht (Abb. 2.5). Dieses Echosignal stellt im Grunde genommen zwei FID's Rücken an Rücken dar. Die Amplitude des Echos ist allerdings geringer als die Amplitude des FID-Signals. Das kommt daher, dass ein Teil der Phasenkohärenz durch die Spin-Spin-Wechselwirkung unwiderruflich verloren ist und zudem einige Spins durch die Spin-Gitter-Wechselwirkung nicht mehr zur Quermagnetisierung beitragen. Der Amplitudenabfall wird daher charakterisiert durch T_2 (Abb. 2.6).

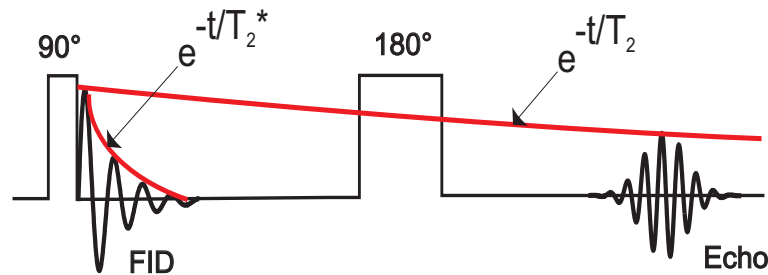


Abbildung 2.6: [5] Die Spin-Echo Sequenz. Durch die Inhomogenitäten des Magnetfeldes fällt das FID-Signal sehr schnell mit der Zeitkonstanten T_2^* ab. Wegen des 180° -Pulses formt sich nach der Echozeit das Echosignal. Wäre das Magnetfeld perfekt homogen, so würde das FID-Signal, wie die obere rote Linie, mit T_2 abfallen.

Inversion Recovery Sequenz

Die Inversion Recovery Sequenz (Abb. 2.7) eignet sich zur Bestimmung der T_1 -Zeit. Hierbei dreht man zunächst die Magnetisierung durch einen 180° -Puls um 180° in die negative z -Richtung. Über die Spin-Gitter Wechselwirkung baut sich der Gleichgewichtszustand wieder auf. Die zeitliche Entwicklung ist, wie bereits erwähnt wurde, durch $M_z(t) = M_0(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}})$ beschrieben. Da durch den 180° -Puls im idealisierten Fall keine

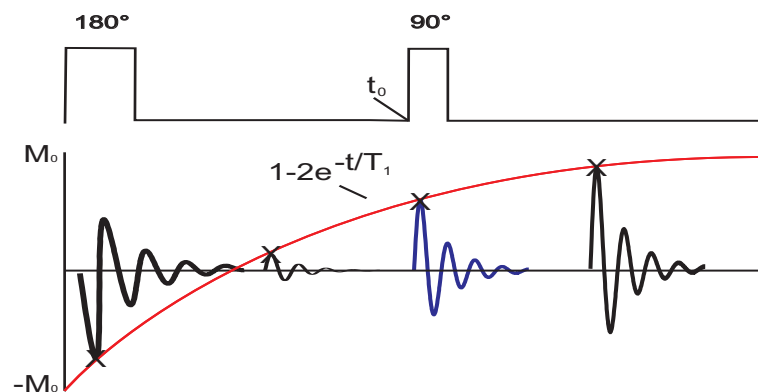


Abbildung 2.7: (Oben) Eine Inversion-Recovery-Sequenz besteht aus einem 180° -Puls, der die Magnetisierung in die negative z -Richtung dreht, und einem 90° -Puls, der die z -Komponente der Magnetisierung zu einem beliebigen Zeitpunkt t_0 nach dem 180° -Puls abfragt. (Unten) Die y -Achse stellt die z -Komponente der Magnetisierung dar und die x -Achse die Zeit. Die beiden Pulse sind dabei sehr stark vergrößert dargestellt. Plottet man die Amplituden der FID's gegen die Zeit nach dem 180° -Puls, so erhält man den zeitlichen Verlauf der z -Komponente der Magnetisierung. Durch einen Fit der Funktion $M_z(t) = M_0(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}})$ erhält man daraus die T_1 -Zeitkonstante.

Komponente in der xy -Ebene erzeugt wird, spielt die Spin-Spin-Wechselwirkung hierbei keine Rolle. Die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung wird also lediglich durch die T_1 -Zeit bestimmt. Durch einen 90° -Puls zu einer Zeit t_0 nach dem 180° -Puls kann man die Magnetisierung in die xy -Ebene klappen und ein FID beobachten, dessen Amplitude

die z-Komponente der Magnetisierung zum Zeitpunkt t_0 darstellt. Wiederholt man diese Messung mehrmals mit unterschiedlichen Zeiten t_0 zwischen 180°- und 90°-Puls, so kann man die Funktion aus Gleichung (2.19) an die Maximalamplituden der FID's in Abhängigkeit von t_0 anfitten und daraus läßt sich der Parameter T_1 , also die Spin-Gitter-Zeitkonstante, bestimmen. Zu dem Zeitpunkt, zu dem die Magnetisierung genau zur Hälfte in den Ausgangszustand zurückgekehrt ist, hat sie weder eine z-Komponente noch eine xy-Komponente. Ein 90°-Puls in diesem Moment liefert daher kein FID. Deswegen heißt dieser Zeitpunkt auch „Nulldurchgang“.

2.1.5 Der Skineffekt

Für den verwendeten experimentellen Aufbau ist der Skineffekt von großer Bedeutung. Bringt man elektrisch leitfähiges Material in ein elektromagnetisches Wechselfeld, so werden in dem Material Wirbelströme induziert, die das elektromagnetische Feld kompensieren. Das ist der sogenannte „Skineffekt“ [13]. Die Tiefe im Material, bei der das Feld auf $1/e$ seiner Amplitude abgesunken ist, nennt man die „Skintiefe“ δ . Es gilt:

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{2f\mu_0\mu\pi^2}} \quad (2.25)$$

wobei

- ρ den spezifischen Widerstand,
- und μ die Permeabilität des Materials darstellt.
- μ_0 ist die magnetische Feldkonstante,
- und f bezeichnet die Frequenz des Wechselfeldes.

In Tabelle 2.1 ist die Skintiefe von Aluminium in Abhängigkeit von der Frequenz des elektromagnetischen Wechselfeldes aufgeführt. Die Hochfrequenzpulse bei unseren Messungen lagen im Bereich von 15 MHz bis 40 MHz. Die zugehörigen Skintiefen liegen also im Bereich von 20 Mikrometern.

Frequenz	Skintiefe
100 kHz	0,270 mm
1 MHz	0,085 mm
20 MHz	0,019 mm
50 MHz	0,012 mm

Tabelle 2.1: Die Skintiefe von Aluminium in Abhängigkeit von der Frequenz des elektromagnetischen Feldes.

2.2 Signalverarbeitung

Wie bereits erwähnt wurde, besteht das FID-Signal nicht aus einer einzigen Frequenz, sondern immer aus einem ganzen Band von Frequenzen. Es ist fast unmöglich nur anhand der Zeitreihe zu erkennen, wie stark die einzelnen Frequenzen vertreten sind. Als Zeitreihe wird hier das induzierte Spannungssignal nach einem Hochfrequenz-Puls bezeichnet, das man auf dem Oszilloskop betrachten kann. Das Werkzeug, das uns das Zeitreihensignal in seine Einzelfrequenzen zerlegt und uns ein Spektrum liefert, ist die Fouriertransformation. Mathematisch gesehen ist sie eine Integraltransformation, die einer Funktion eine andere Funktion, ihre sogenannte Fouriertransformierte, zuordnet. Im Bereich der NMR dient sie dazu, aus einer Zeitreihe das entsprechende Spektrum zu berechnen. Es gilt:

$$A(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} A(t)e^{-i\omega t} dt \quad (2.26)$$

wobei $A(\omega)$ die Amplitude im Spektrum bezeichnet, die zu der Frequenz ω gehört und $A(t)$ stellt die Amplitude der Zeitreihe zum Zeitpunkt t dar. Man kann das Ganze natürlich auch umkehren und aus einem Spektrum ein Zeitreihensignal generieren. Dann lautet die Transformationsgleichung:

$$A(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} A(\omega)e^{i\omega t} d\omega \quad (2.27)$$

2.2.1 Rechteckpuls

Den Namen hat die Puls-NMR den Hochfrequenz-Pulsen zu verdanken, die für eine Störung des Gleichgewichtszustandes sorgen. Für einen zeitlich begrenzten Zeitraum wird hierbei eine Hochfrequenz auf die Probe gegeben. Mathematisch lässt sich dieser Puls beschreiben durch das Produkt einer Sinus- oder Cosinusfunktion mit einem Rechteckfenster:

$$f(t) = \cos(\omega t)\Theta(t_p/2 - |t|) \quad (2.28)$$

$\Theta(t_p/2 - |t|)$ sorgt dafür, dass der Puls nur von $-t_p/2$ bis $t_p/2$ läuft, denn es gilt: $\Theta(x) = 1$ für $x \geq 0$ und sonst Null.

Wir haben also einen um Null symmetrischen Puls der Breite t_p . Die Fouriertransformierte einer Cosinusfunktion ist eine Deltafunktion bei der entsprechenden Frequenz. Ein Rechteckfenster liefert:

$$A(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(t_p/2 - |t|)e^{-i\omega t} dt = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{t_p/2} \cos(\omega t) dt, \quad (2.29)$$

da die Integration über den Sinusanteil von $e^{-i\omega t}$ Null ergibt.

Führt man die Integration nun durch, so erhält man:

$$A(\omega) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{t_p/2} \cos(\omega t) dt = \frac{t_p}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sin(\omega t_p/2)}{\omega t_p/2} = \frac{t_p}{\sqrt{2\pi}} \text{sinc}(\omega t_p/2) \quad (2.30)$$

Die Fouriertransformierte eines Rechteckfensters ist also bis auf eine Konstante eine Sincfunktion. Ein NMR-Puls stellt aber ein Produkt aus Cosinusfunktion und Rechteckfenster dar. Die Fouriertransformierte ist daher eine Faltung aus Deltafunktion und Sincfunktion. Das bedeutet, sie ist eine Sincfunktion, deren Scheitel sich an der Position der Frequenz der Cosinusfunktion befindet (Abb. 2.8).

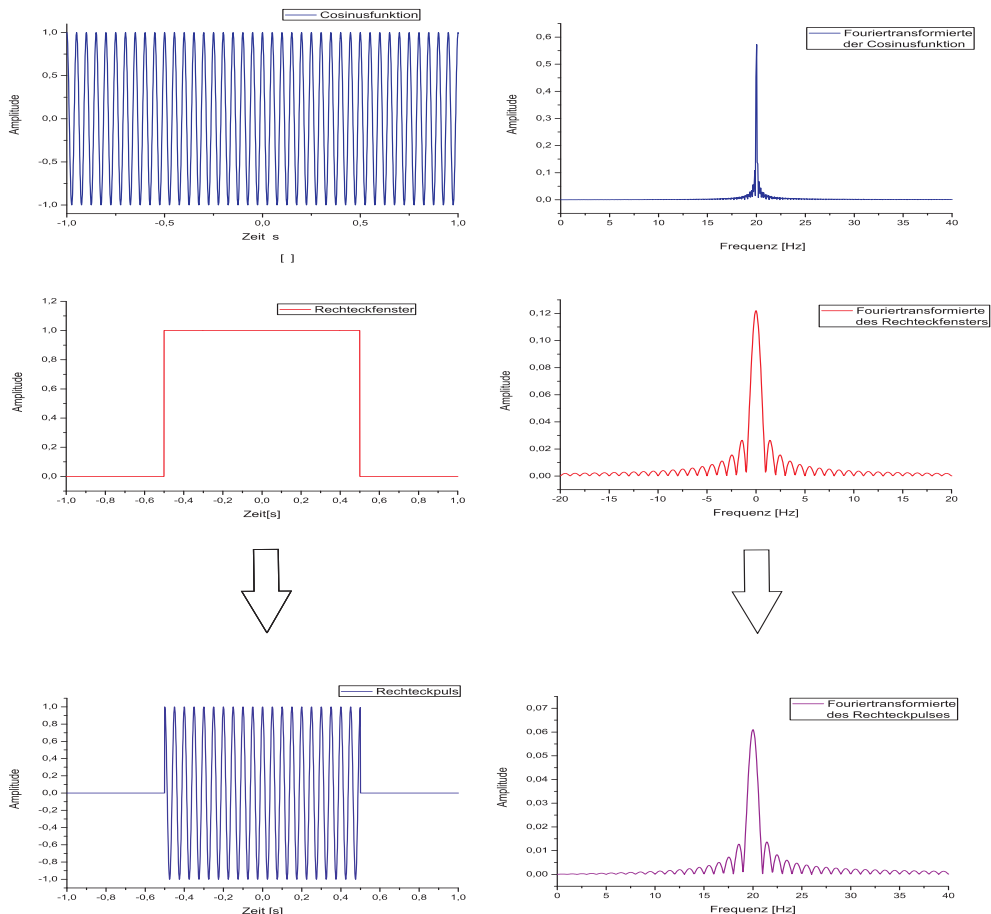


Abbildung 2.8: (Links) Oben sieht man eine Cosinusfunktion mit Frequenz $f=20$ Hz, in der Mitte ein Rechteckfenster mit Breite $\Delta t = 1$ s und unten das Produkt aus beiden Funktionen. (Rechts) Hier sind die dazugehörigen Fouriertransformierten zu sehen. Für den Cosinus ergibt sich theoretisch eine Delta-Funktion (hier nur annähernd, da kein unendlich langer Cosinus benutzt wurde), für das Rechteckfenster eine Sincfunktion mit Scheitel bei 0 Hz. Die Faltung aus beiden ist ebenfalls eine Sincfunktion, nun aber mit Scheitel bei der Frequenz der Cosinusfunktion (20 Hz).

Die ersten Nullstellen bei der Sincfunktion befinden sich bei $-1/t_p$ links und $1/t_p$ rechts vom zentralen Maximum, so dass sich für die Breite des Maximums etwa $2/t_p$ ergibt. Je breiter das Rechteckfenster also ist, desto schmaler ist sein zentrales Maximum. Ein typischer 90° -Puls z.B. ist aber etwa $20\mu\text{s}$ lang. Daraus ergibt sich eine Breite des zentralen Maximums von 100 kHz.

Das erklärt auch, warum ein 90° -Puls überhaupt alle Spins in der Probe ansprechen kann. Die Spins benötigen genau die passende Energie um zu Übergängen angeregt zu werden. Allein schon wegen der Magnetfeldinhomogenitäten benötigen die Kerne in verschiedenen Bereichen der Probe leicht unterschiedliche Energien. Bei einem einigermaßen homogenen Magnetfeld macht das in der Frequenz einige Hertz aus. Ein unendlich langer Puls mit Frequenz f_0 würde nur die Spins ansprechen, deren Energieniveaus genau $\hbar f_0$ auseinanderliegen. Wegen der spektralen Breite des Rechteckpulses steht für alle Spins eine anähernd konstante Amplitude des B_1 -Feldes zur Verfügung.

2.2.2 Abtasttheorem

Wichtig bei NMR-Messungen ist auch die richtige Anzahl von Datenpunkten bei der Datenaquisition. Einerseits steigt das Datenvolumen mit der Anzahl der Punkte, die man im gleichen Zeitintervall aufnimmt, an, andererseits sinkt die maximal auflösbare Frequenz mit abnehmender Zahl von Punkten pro Zeitintervall. Dieser Effekt, der auch als Abtasttheorem bezeichnet wird, lässt sich sehr leicht verstehen. Das Abtasttheorem [14] besagt, dass man mehr als zwei Punkte pro Wellenzug abtasten muss, um eine Frequenz noch richtig wiederzugeben (Abb. 2.9):

$$f_{max} < f_{Abtast}/2 = \frac{\text{Punktzahl}}{2\Delta t} \quad (2.31)$$

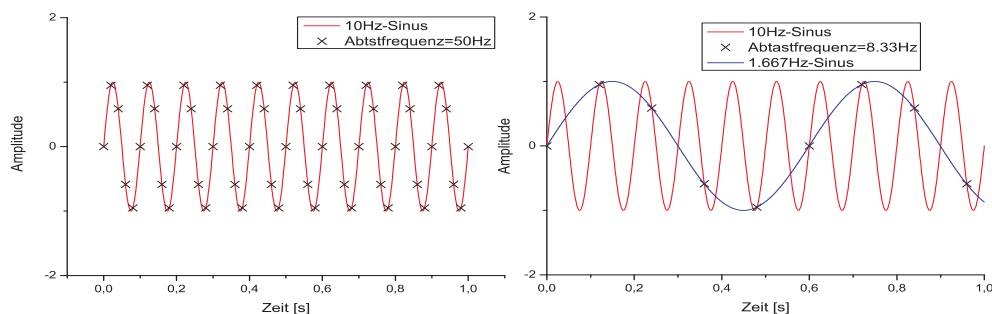


Abbildung 2.9: (Links) Die Originalfrequenz von 10 Hz wird bei einer Abtastfrequenz von 50 Hz problemlos wiedergegeben. (Rechts) Bei einer Abtastfrequenz von 8,33 Hz erscheint die 10Hz Frequenz als 1,667 Hz Frequenz. Nach dem Abtasttheorem muss die Abtastfrequenz mindestens zweimal so hoch sein wie die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

Wenn beispielsweise bei einer Fensterbreite von 500 ms und 5000 Datenpunkte aufgenommen werden, dann beträgt die maximal auflösbare Frequenz 5 kHz.

2.2.3 Fouriertransformation des FID

Wie bereits gesagt wurde, besteht das FID-Signal nicht aus einer einzigen Frequenz, sondern in der Regel aus einem ganzen Band von Frequenzen. Bei Molekülen treten häufig auch chemische Verschiebungen auf. Das bedeutet, dass z.B. Protonen, die an unterschiedlichen Stellen im Molekül sitzen, unabhängig von äußeren Magnetfeldinhomogenitäten auch unterschiedliche Larmorfrequenzen besitzen, da sich die lokalen Magnetfelder, die durch die Nachbaratome erzeugt werden, unterscheiden. Zur spektralen Untersuchung der Signal kommt also wieder die Fouriertransformation zum Einsatz.

Vorher habe ich bereits erwähnt, dass das FID-Signal exponentiell mit der Zeitkonstanten T_2^* abfällt. Angenommen es trägt nur eine Frequenz zum FID bei, dann ist der FID das Produkt aus einer Cosinusfunktion mit einer abfallenden Exponentialfunktion mit Zeitkonstante T_2 . Denn wenn der FID aus nur einem Frequenzanteil besteht, heißt das, dass es keine Magnetfeldinhomogenitäten gibt, was wiederum dazu führt, dass der exponentielle Abfall nicht mit T_2^* geht, sondern mit T_2 . Die Fouriertransformierte der exponentiell abfallenden Funktion ist eine Lorentzfunktion mit einer Breite von $2/T_2$ bei der halben Maximalamplitude (engl. Full Width at Half Maximum oder FWHM). Da die Fouriertransformierte der Cosinusfunktion eine Deltafunktion bei der entsprechenden Frequenz darstellt, ergibt sich für die Transformierte des Produkts aus Cosinusfunktion und Exponentialfunktion eine Lorentzfunktion bei der Frequenz des Cosinus (Abb. 2.10). Es trägt aber ein ganzes Band von Frequenzen zum FID-Signal bei und jede einzelne davon fällt mit T_2 ab. Summiert man jedoch alle auf, so erhält man durch Interferenz ein Frequenzgemisch, das letztendlich mit T_2^* abfällt. Die entsprechende Fouriertransformierte ist eine Lorentzkurve mit einem FWHM von $2/T_2^*$. Aus der Breite dieser Lorentzkurve lässt sich also die T_2^* -Zeit bestimmen.

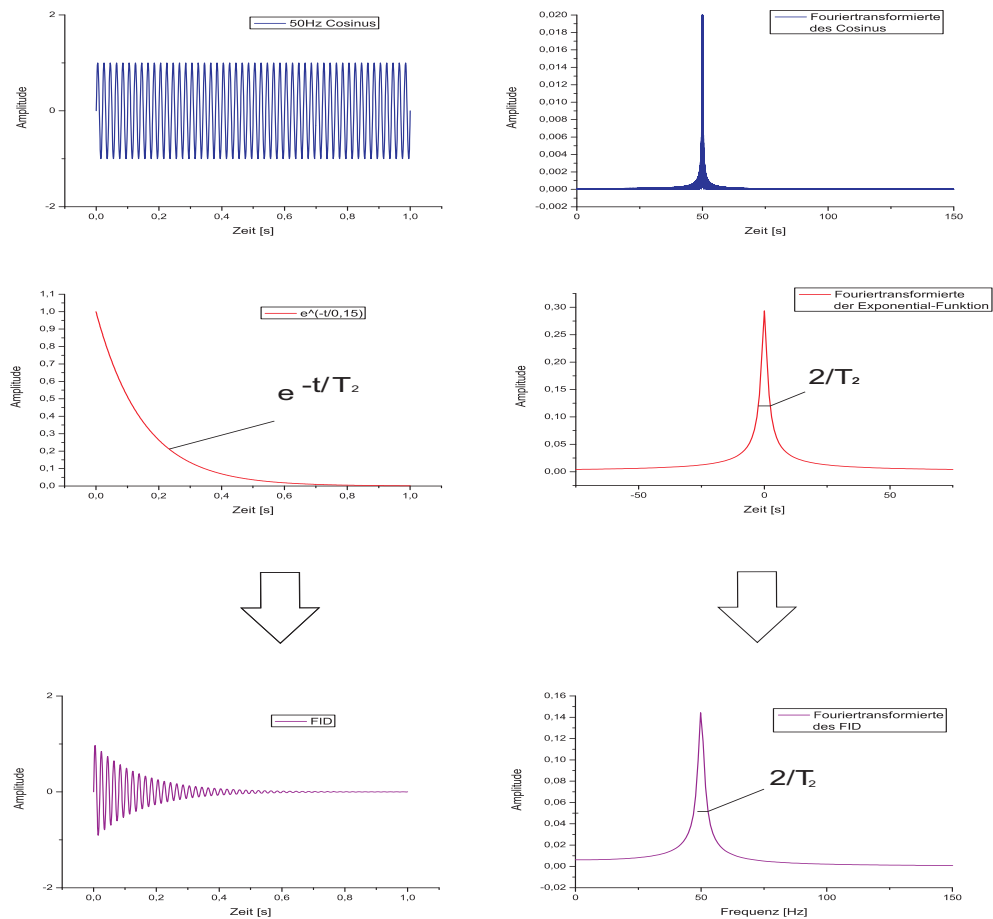


Abbildung 2.10: (Links) Oben ist ein Cosinus mit 50Hz dargestellt, in der Mitte eine abfallende Exponentialfunktion mit Konstante T_2 und unten das Produkt aus beiden Funktionen. (Rechts) Hier sieht man die jeweiligen Fouriertransformierten. Für den Cosinus erhält man eine Deltafunktion bei 50Hz, für die Exponentialfunktion ergibt sich eine Lorentzkurve mit einer Breite von $1/T_2$ und ebenso für das Produkt aus beiden. Hier liegt die Lorentzkurve bei der Frequenz des Cosinus.

2.3 Ultraschall

Unter einer Schallwelle versteht man die wellenförmige Fortpflanzung von Druckschwankungen in Gasen, Flüssigkeiten oder Festkörpern. Als Ultraschall bezeichnet man alle akustischen Wellen mit Frequenzen oberhalb der menschlichen Hörschwelle (ca. 20 kHz) bis zu 1 GHz. Alles, was oberhalb von 1 GHz liegt, wird als Hyperschall bezeichnet. Schallwellen gehorchen der Wellenmechanik und können daher reflektiert, gebrochen, gebeugt und gestreut werden. Um sich auszubreiten benötigen sie ein Medium. Deshalb sind im Vakuum im Gegensatz zu elektromagnetischen Wellen keine Schallwellen möglich.

2.3.1 Die Ultraschallwelle

Was bei der Ausbreitung des Ultraschalls schwingt, sind die einzelnen Teilchen des Mediums. In Festkörpern sitzen die Atome oder Moleküle an ihren Gitterpositionen und sind über Bindungen elastisch mit ihren Nachbarn verbunden. Wenn ein Atom durch eine Störung von außen zu einer Schwingung angeregt wird, dann wird diese Schwingung über die Bindungen an seine Nachbarn übertragen und eine Schallwelle breitet sich aus. Die Ausbreitung sowohl von longitudinalen als auch von transversalen Wellen ist möglich (Abb. 2.11).

Bei Longitudinalwellen schwingen die Teilchen parallel zur Ausbreitungsrichtung der Schallwelle und bei Transversalwellen senkrecht zu dieser. Longitudinalwellen werden auch als

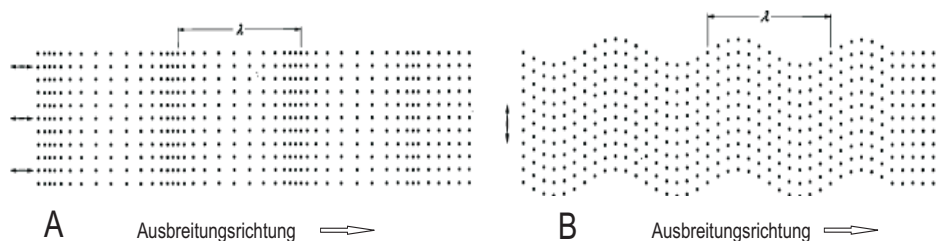


Abbildung 2.11: (A) Hier sieht man eine Longitudinal- oder auch Druckwelle. Sie bewegt sich durch alternierende Dichtezunahme und Dichteabnahme fort. Dabei schwingt jedes Teilchen der Materie in Ausbreitungsrichtung um seine Ruhelage mit der Frequenz $f = c/\lambda$. (B) Transversalwellen treten nur in Festkörpern auf, da in Flüssigkeiten die Scherkräfte fehlen. Die Teilchen schwingen mit der gleichen Frequenz um ihre Ruhelage wie bei der Druckwelle, die Bewegung findet aber senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Transversalwelle statt. [15]

Druckwellen bezeichnet, weil sie sich durch alternierende Druckzunahme, und damit einhergehender Verdichtung des Materials und Druckabnahme, bzw. Dichteabnahme, in longitudinaler Richtung ausbreiten. Diese idealisierten Wellenformen sind allerdings nur in unbegrenzten Medien möglich. In der Regel hat man es mit Mischformen zu tun, die sich aus der Überlagerung von Transversal- und Longitudinalwelle ergeben. So kommt es an den Begrenzungsflächen zu Reflexionen und man beobachtet Oberflächenwellen oder auch symmetrische und asymmetrische Plattenwellen, wenn der betrachtete Körper stab-

oder plattenförmig ist (Abb. 2.12). Dagegen werden in Flüssigkeiten und Gasen wegen der fehlenden Scherkräfte nur Longitudinalwellen beobachtet. [16]

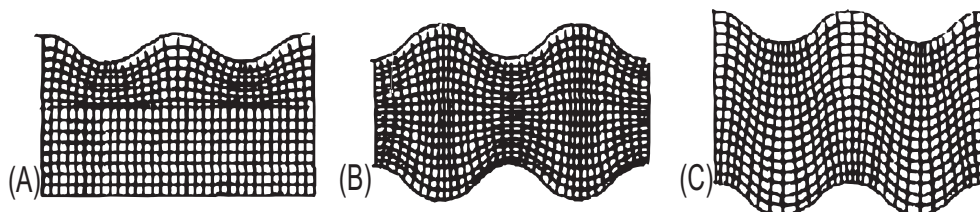


Abbildung 2.12: Es sind Mischformen aus Longitudinal- und Transversalwellen dargestellt, die man erhält, wenn das Medium eine endliche Ausdehnung besitzt und durch Grenzflächen begrenzt wird. In (A) ist eine Oberflächenwelle, in (B) eine symmetrische Plattenwelle und in (C) eine asymmetrische Plattenwelle dargestellt.[17]

2.3.2 Physikalische Eigenschaften des Ultraschalls

Die Schallwelle breitet sich mit der Schallgeschwindigkeit c im Medium aus, wobei die Schallgeschwindigkeit die Gleichung $c = \lambda f$ erfüllt. Die Schallgeschwindigkeit hängt allerdings leicht von der Frequenz ab, was man als Dispersion bezeichnet. Man kann die

Material	$c_{trans}[m/s]$	$c_{long}[m/s]$	$\rho[kg/m^3]$	$Z[10^3 kg/ms^2]$
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: [16] Schalleigenschaften einiger Materialien. In Flüssigkeiten und Gasen treten keine Transversalwellen auf, daher fehlen hier die Angaben für c_{trans} . Bei Teflon existiert dieser Wert natürlich, er konnte aber leider nicht ermittelt werden.

Schallwelle entweder über den Schallwechseldruck p oder über die Teilchenauslenkung ξ als Funktion von Ort und Zeit beschreiben. Beide Größen hängen über

$$p = 2\pi f Z \xi = \omega Z \xi \quad (2.32)$$

zusammen. Dabei stellt Z die Schallimpedanz dar, die ein Maß für die Dämpfung der Schallwelle beim Durchlauf durch die Materie ist. Es gilt:

$$Z = \rho c \quad (2.33)$$

wobei ρ die Dichte des Mediums angibt. In Tabelle (2.2) sind für einige Medien die relevanten Größen zusammengestellt.

Eine weitere interessante Größe ist die Schalleistung P . Sie bezeichnet die von einer Schallquelle pro Zeiteinheit abgegebene Schallenergie E . Es gilt:

$$P = \frac{dE}{dt} = \frac{1}{2} \frac{p^2 A}{Z} \quad (2.34)$$

Dabei bezeichnet A die durchschallte Fläche.

2.3.3 Reflexion an Grenzflächen

Trifft eine Schallwelle auf eine Grenzfläche zweier Medien, so durchdringt sie teilweise das Medium, teilweise wird sie aber auch reflektiert (Abb. 2.13). Die transmittierte Welle wird dabei jedoch abgelenkt. Wie in der Optik gilt auch hier das Snellius-Gesetz:

$$c_1/c_2 = \sin\theta_1/\sin\theta_2 \quad (2.35)$$

Dabei sind c_1 und c_2 die Schallgeschwindigkeiten und θ_1 und θ_2 die Winkel zwischen einfallendem bzw. transmittiertem Strahl und der Normalen der Grenzfläche. Reflexions-

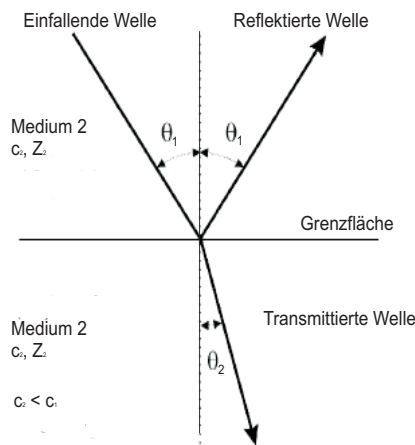


Abbildung 2.13: Die einlaufende Schallwelle wird an der Grenzfläche teilweise reflektiert und teilweise transmittiert. Die beiden Anteile hängen von Schallimpedanz der beiden Medien und dem Winkel der einfallenden Schallwelle mit der Normalen der Grenzfläche ab. Die transmittierte Welle wird zu der Normalen hingebrochen, wenn die Schallgeschwindigkeit in Medium 2 kleiner ist als in Medium 1.

und Transmissionsanteil hängen neben den Winkeln von den Schallimpedanzen Z_1 , Z_2 der beiden Medien ab. Der Reflexionsfaktor ist als das Verhältnis der Schalldrücke der reflektierten Welle zur einfallenden Welle definiert:

$$R = \frac{p_r}{p_e} = \frac{Z_2 \cos\theta_1 - Z_1 \cos\theta_2}{Z_2 \cos\theta_1 + Z_1 \cos\theta_2} \quad (2.36)$$

Folglich ist der Transmissionsfaktor das Verhältnis der Schalldrücke von transmittierter und einfallender Schallwelle:

$$T = \frac{p_t}{p_e} = 1 - R = \frac{2Z_2 \cos\theta_1}{Z_2 \cos\theta_1 + Z_1 \cos\theta_2} \quad (2.37)$$

Diese Gleichungen erhält man, wenn man die Stetigkeit von Schalldruck und Schallschnelle¹ an der Grenzfläche fordert. Man erkennt an den Gleichungen, dass der Transmissionskoeffizient am größten ist, wenn die Schallimpedanzen der beiden Media gleich sind. Möchte man also im Medium 2 hohe Schalldrücke erreichen, so sollte man Materialien mit ähnlichen Schallimpedanzen wählen (z.B. Aluminium und Quarz).

2.3.4 Ultraschallerzeugung

Bei der Erzeugung von Ultraschall nutzt man den piezoelektrischen Effekt. Er wurde 1880 von den Brüdern Pierre und Jacques Curie entdeckt. Piezoelektrische Materialien haben die Eigenschaft, dass sie bei Deformation ein elektrisches Feld aufbauen und sich umge-

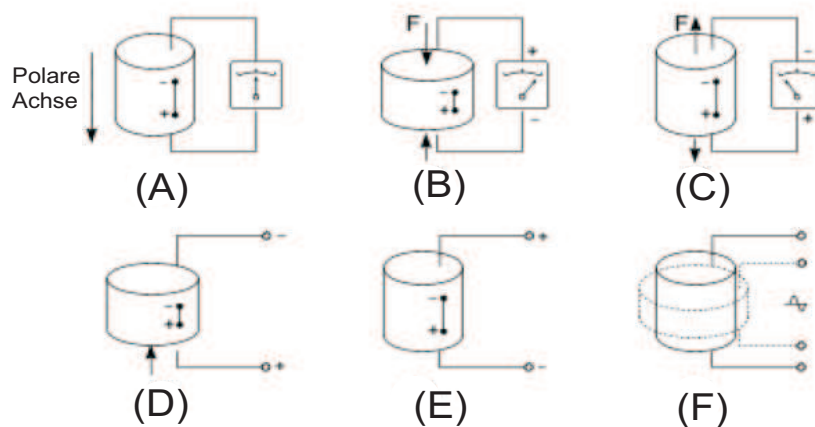


Abbildung 2.14: [18] Ein Zylinder wurde in Richtung des Pfeils polarisiert. Die Abbildungen (A) bis (C) stellen den piezoelektrischen Effekt dar und Abbildungen (D) bis (F) den umgekehrten Piezoeffekt. (A) Auf den Zylinder wirkt keine Kraft. (B)+(C) Beim Zusammendrücken bzw. Auseinanderziehen wird durch die Änderung des Dipolmomentes in beiden Fällen eine elektrische Spannung erzeugt, allerdings mit entgegengesetzter Polarität. (D)+(E) Legt man eine äußere Spannung an, deren Polarität dem permanenten Dipolmoment entgegengesetzt ist, dann führt das zu einer Stauchung des Materials. Eine gleichgerichtete Polarität sorgt für ein Auseinanderziehen. (F) Eine angelegte Wechselspannung sorgt für eine periodische Verformung des Materials. Dadurch können Ultraschallwellen erzeugt werden.

kehrt beim Anlegen einer äußeren elektrischen Spannung verformen. Letzteres bezeichnet

¹ nicht zu verwechseln mit der Schallgeschwindigkeit. Die Schallschnelle gibt die Geschwindigkeit der einzelnen Teilchen an, wobei die Schallgeschwindigkeit, die Geschwindigkeit der Schallausbreitung bezeichnet.

man als den umgekehrten Piezoeffekt.

Verantwortlich für den Piezoeffekt ist das Vorhandensein einer polaren Achse und damit eines permanenten elektrischen Dipolmomentes im Kristall. Eine kristallographische Achse ist dann polar, wenn keine symmetrie-äquivalente Achse in umgekehrter Richtung vorhanden ist. Die bekanntesten piezoelektrischen Materialien sind Quarz (SiO_2), Bariumtitanat ($BaTiO_3$) und die PZT-Keramiken aus Blei-Zirkonat-Titanat ($Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$). Die Keramiken kommen allerdings nur polykristallin in der Natur vor und müssen vor der Verwendung polarisiert werden. [19]

Wirkt auf ein solches Material eine gerichtete Verformung, so bilden sich in den Elementarzellen mikroskopische Dipole. Die Aufsummierung über alle Elementarzellen führt zu einer makroskopischen elektrischen Spannung. Gerichtet bedeutet hierbei, dass der Druck für die Deformation nicht von allen Seiten wirkt, sondern beispielsweise nur von gegenüberliegenden Seiten. Den umgekehrten Effekt nutzt man nun zur Ultraschallerzeugung aus. Legt man an den gegenüberliegenden Enden senkrecht zur polaren Achse eines piezoelektrischen Materials eine Wechselspannung an, dann bewirkt das ein periodisches Auseinanderziehen und Zusammendrücken des Materials mit der Frequenz der Wechselspannung, was bei der geeigneten Frequenzwahl zu Schwingungen im Ultraschallbereich führt (Abb. 2.14). Der dabei erzeugte Schalldruck ist proportional zur Amplitude der anregenden Wechselspannung.

2.3.5 Das Schallfeld

Hat ein piezoelektrisches Material, z.B. eine PZT-Keramik, eine Dicke von $\lambda/2$, dann eignet es sich besonders gut zur Erzeugung von Schallwellen mit einer Frequenz von $f = c/\lambda$, wobei c die Schallgeschwindigkeit in der Piezokeramik darstellt. Das liegt daran, dass sich bei dieser Frequenz gerade eine stehende Welle in der Keramik aufbauen kann und somit ein Knotenpunkt auf den Rändern des Piezos liegt. Dadurch kommt eine gute Schallauskopplung zustande. Auch bei allen natürlichen Vielfachen von $\lambda/2$ tritt dieser Resonanzeffekt auf.

Zur Beschreibung des Schallfeldes kann man das Huygensche Prinzip heranziehen. Man stellt sich jeden Punkt auf der Piezoberfläche als Ursprung einer Kugelwelle vor. Das Schallfeld ergibt sich aus der Überlagerung aller dieser Kugelwellen. In Abb. 2.15 ist ein vereinfachtes Schallfeld für einen kreisförmigen Emitter mit Durchmesser D , der im Dauerbetrieb sendet, dargestellt.

Man unterscheidet erst einmal das Nahfeld unmittelbar vor dem Emitter und das sich anschließende Fernfeld voneinander. Im Nahfeld treten bei Dauerbetrieb des Emitters große Schwankungen des Schalldruckes auf. Es ist eine Zone mit sehr vielen zeitlich konstanten Druckmaxima und -minima. Das Nahfeldende N wird durch das, von der Schallquelle am weitest entfernt liegende Druckmaximum gegeben. Es ergibt sich aus

$$N = D^2/4\lambda, \quad (2.38)$$

wobei λ die Wellenlänge des Ultraschalls im beschallten Medium darstellt. Ein kleiner Emitter sorgt also auch für ein kürzeres Nahfeld. Am Nahfeldende ist das Schallbündel am stärksten eingeschnürt, daher wird N auch als Schallfokus bezeichnet.

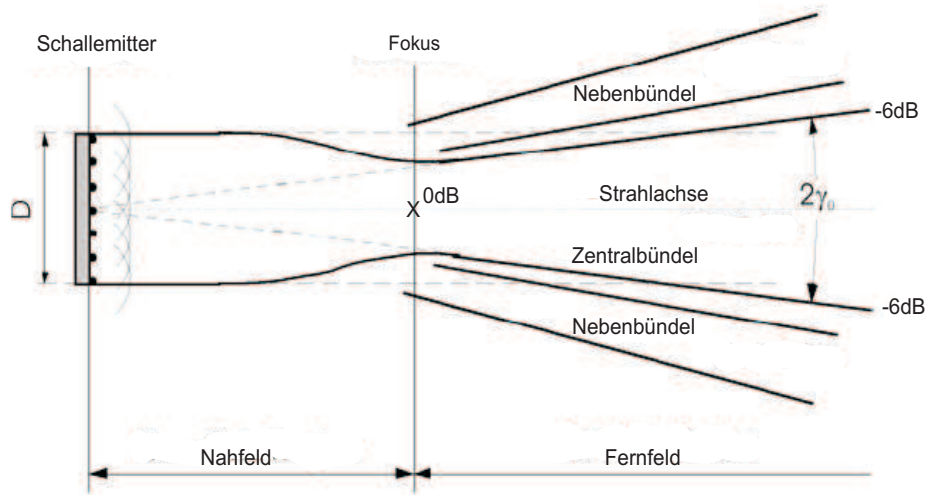


Abbildung 2.15: [18] Schematische Darstellung des Schallfeldes eines kontinuierlich betriebenen kreisförmigen Ultraschallmitters mit Durchmesser D . Das Schallfeld ergibt sich aus der Überlagerung der Kugelwellen, die man sich von allen Punkten der Emitteroberfläche ausgehend vorstellt. Das Nahfeld ist gekennzeichnet durch einen Bereich vieler Druckmaxima und -minima. Es wird durch den Fokus begrenzt, bei dem das Schallbündel stark eingeschnürt ist. Das Fernfeld besteht aus einem Zentralbündel mit Öffnungswinkel γ_0 und sich anschließenden Nebenbündeln. Hier wurde nur das erste Nebenbündel dargestellt.

Im Gegensatz zum Nahfeld ist das Fernfeld sehr homogen ohne große Druckschwankungen. Die Winkelabhängigkeit des Schalldruckes im Fernfeld ist in Abb. 2.16 dargestellt. Es wird durch einen zentralen Kegel mit einem Öffnungswinkel von γ_0 beschrieben, wobei für die Oberfläche dieses Kegels gilt, dass die Schallamplitude bei -6 dB liegt. 0 dB werden dem Maximum am Nahfeldende zugeteilt, d.h. auf dem Kegelmantel ist die Amplitude nur noch etwa 50 Prozent der Amplitude im Fokus. γ_0 lässt sich aus dem Emitterdurchmesser und der Wellenlänge im beschallten Medium berechnen:

$$\gamma_0 = \sin^{-1}(0.514\lambda/D) \quad (2.39)$$

An dieses Zentralbündel schließen sich noch Nebenbündel an, die jeweils durch ein Gebiet mit niedrigerem Schalldruck voneinander getrennt sind. Für den Fall eines gepulsten Ultraschallmitters ist der Amplitudenabfall dagegen sehr kontinuierlich. Ebenso sind die Inhomogenitäten im Nahfeld weniger stark ausgeprägt als beim kontinuierlich betriebenen Emitter (Abb. 2.16/2.17). Möchte man also den Nahfeldbereich eines Ultraschallmitters nutzen, so sollte man ihn möglichst mit kurzen Pulsen, mit nur einigen wenigen Schwingungen, ansteuern, um gut definierte Bedingungen zu haben.

Diese idealisierten Darstellungen vermitteln den Eindruck, dass in großen Entfernungen vom Emitter vor allem auf der Strahlachse noch beträchtliche Schallamplituden vorhanden sind. In einem realen Medium verliert die Schallwelle aber ständig einen Teil ihrer Energie durch Reibung der oszillierenden Teilchen oder durch Reflexionen in alle Richtungen an

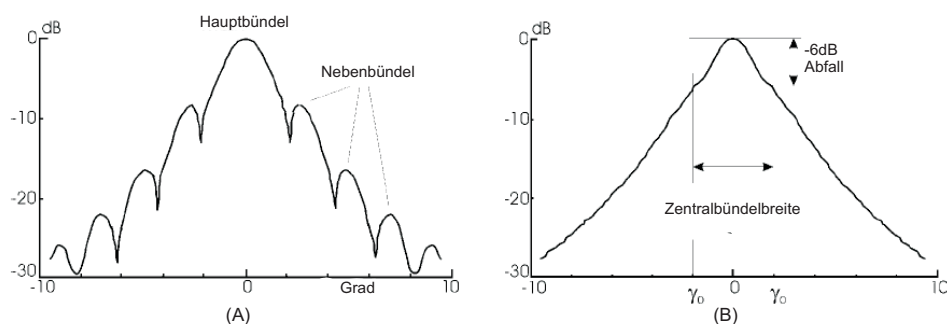


Abbildung 2.16: [18] Dargestellt ist die Winkelabhängigkeit der Schallamplitude im Fernfeld einmal für einen kontinuierlich betriebenen Emitter (A) und einmal für einen gepulsten (B). Man sieht, dass die Aufspaltung in ein Zentralbündel und mehrere Nebenbündel für den gepulsten Fall verloren geht. Man hat hier also ein wesentlich homogeneres Schallfeld, was die seitliche Ausdehnung betrifft.

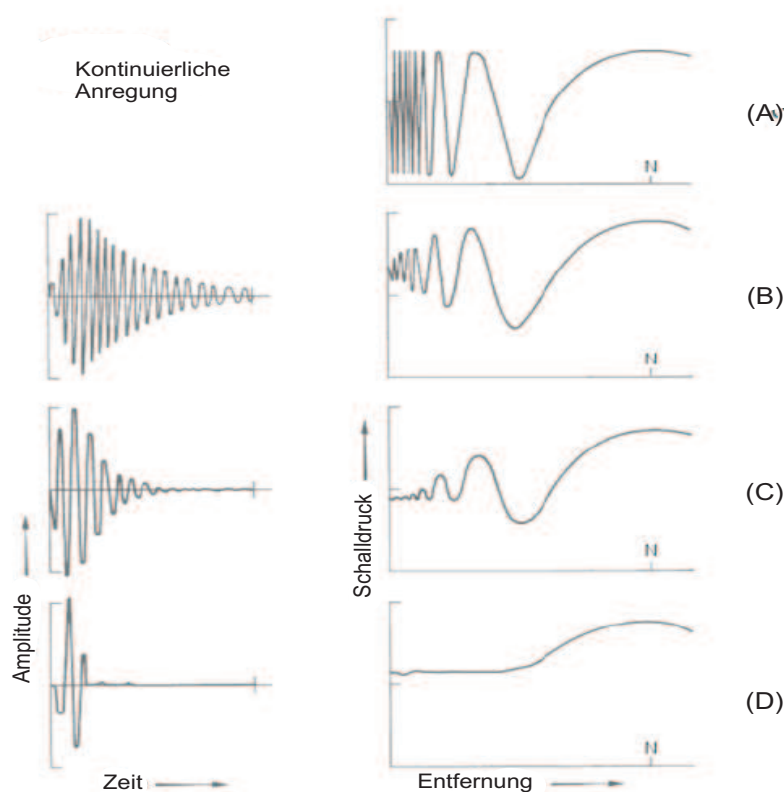


Abbildung 2.17: [18] In der linken Spalte sind die Anregungspulse des Ultraschallmittlers dargestellt. Die kontinuierliche Anregung ganz oben entspricht einer unendlichen Sinusschwingung. In der rechten Spalte sind die dazugehörigen Schallamplituden auf der Strahlachse in Abhängigkeit von der Entfernung zum Emitter zu sehen. Man erkennt, dass die Schallamplitude im Nahfeld mit abnehmender Pulsbreite immer homogener wird.

mikroskopischen Grenzflächen. Für Flüssigkeiten sind hauptsächlich die Reibungseffekte von Bedeutung. Diese Effekte sind in dem Schallschwächungskoeffizienten α zusammengefasst. Für die reale Schallamplitude im Abstand z auf der Strahlachse gilt:

$$p(z)/p_0 = e^{-2\alpha z} \quad (2.40)$$

wobei p_0 dem Schalldruck ohne Abschwächung entspricht. [16]

2.3.6 Nuclear Acoustic Resonance

Die akkustische Kernresonanz (engl. Nuclear Acoustic Resonance (NAR)) wurde 1952 von Kastler [3] und Al'tshuler [4] vorgeschlagen. Die zugrunde liegende Idee bei Kastler war, dass der Ultraschall in einem Festkörper die Gitterabstände durch die periodischen Druckschwankungen moduliert. Dadurch können hochfrequente lokale Wechselfelder und fluktuierende elektrische Feldgradienten erzeugt werden, an die der Kern über sein Dipolmoment bzw. Quadrupolmoment ankoppeln kann, was zu Spin-Gitter Wechselwirkungen führt, die einen Ausgleich der Besetzungszahlen der Kernspinniveaus herbeiführen. Wenn bei einer NMR-Messung gleichzeitig Ultraschall mit der Frequenz $f_0 = \omega_0/2\pi$ eingestrahlt wird, bewirken die erzeugten Wechselfelder ein Dämpfen des Anteils des NMR-Signals mit der Frequenz f_0 , was in einer Abnahme bzw. in einem Verschwinden der Amplitude bei f_0 erkennbar wird. Diese Wirkung des Ultraschalls wurde 1956 durch Experimente von Proctor und Mitarbeitern [20], [21] nachgewiesen.

Al'tshuler sagte im Gegensatz zu Kastler die direkte Kopplung der Schallwellen an das Kernspinsystem voraus, was sich in einem resonanzabhängigen Anwachsen der Dämpfung der Schallwellen äußern müßte, da das Kernspinsystem Schallwellen mit passender Fre-

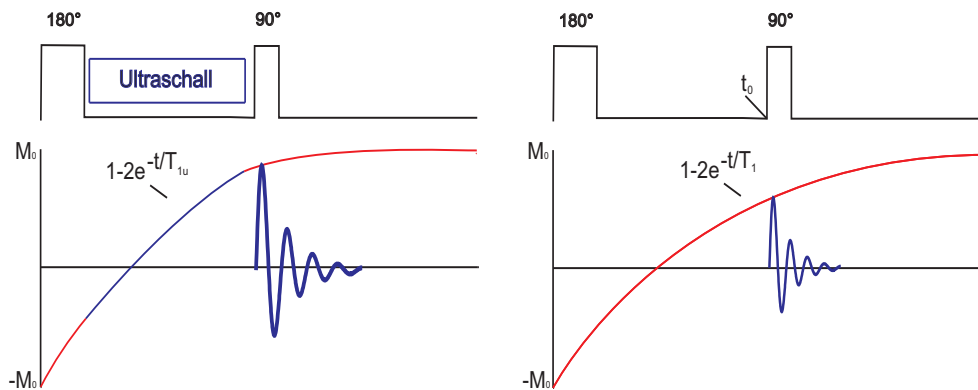


Abbildung 2.18: (Links) Dargestellt ist eine Inversion-Recovery Sequenz mit Einstrahlung von Ultraschall zwischen den Pulsen. Der Ultraschall bewirkt eine erhöhte Spin-Gitter Wechselwirkung, was zu einer beschleunigten Rückkehr der Magnetisierung in z-Richtung führt ($T_{1u} < T_1$). (Rechts) Eine Inversion-Recovery Sequenz ohne Ultraschalleinstrahlung.

quenz absorbiert. Dieser Effekt wurde 1958 von Bolef und Menes [22], [23] nachgewiesen. Er stellt das akkustische Pendant zur klassischen NMR-Messung dar. Während man bei einer NMR-Messung die Energieabsorption aus dem hochfrequenten Wechselfeld nachweist, beobachtet man bei der direkten Kopplung des Schalls an das Kernspinsystem eine

resonante Absorption der Energie aus der Ultraschallquelle. [11]

Angenommen man benutzt eine normale Inversion-Recovery Sequenz aus 180° - und 90° -Puls zur T_1 -Zeit Messung an einem Festkörper. Wenn man nach dem 180° -Puls Ultraschall mit der Resonanzfrequenz der NMR f_0 einstrahlt, dann führt das wegen der erzeugten fluktuierenden Magnetfelder und elektrischen Feldgradienten zu einer erhöhten Wechselwirkungswahrscheinlichkeit für die Dipolwechselwirkung und die Quadrupolwechselwirkung. Das Spinsystem kehrt schneller in den Gleichgewichtszustand zurück und die T_1 -Zeit ist dadurch verkürzt (Abb. 2.18). Ließen sich Flüssigkeiten auf ähnliche Weise durch den Ultraschall beeinflussen, so wären in der medizinischen Anwendung der NMR durch den Ultraschall erhöhte Aufnahmefrequenzen möglich, weil man wegen der verkürzten T_1 -Zeit nicht mehr so lange bis zur nächsten Aufnahme warten müsste. Das hätte nicht nur eine kürzere Aufnahmezeit zur Folge, sondern vor allem auch eine bessere zeitliche Auflösung der Abläufe im aufgenommenen Körperbereich. Funktionelle NMR-Messungen würden dadurch stark verbessert. Des Weiteren könnte man stärkere T_1 -Kontraste erhalten. Wenn das Zielvolumen nämlich selektiv mit Ultraschall beschallt würde, könnte die T_1 -Zeit in der beschallten Region verkürzt werden.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Beim experimentellen Aufbau lassen sich drei Bereiche unterscheiden. Der supraleitende Magnet, die Probenträger für Ultraschall und NMR und die Elektronik für die Signalverarbeitung.

3.1 Der Magnet

Für die Erzeugung des Hauptmagnetfeldes B_0 ist ein supraleitender Solenoid¹ verantwortlich. Der Solenoid befindet sich in einem Helium-Kryostaten, wo er permanent durch flüssiges Helium (Siedetemperatur von 4,2 K) gekühlt wird. Dieser innere Tank, der etwa 16 Liter Helium fasst, wird von einem äußeren Stickstofftank (Siedetemperatur 77 K) mit 15 Liter Fassungsvermögen umgeben, der zur Abschirmung der Wärmeabstrahlung und der Wärmeleitung über die Aufhängepunkte des Heliumtanks dient. Beide Tanks sind durch ein Isoliervakuum (ca. 10^{-6} mbar) voneinander getrennt und zusätzlich noch der Stickstofftank von der Aussenwand des Magneten. Das erschwert einen Wärmeaustausch mit der Umgebung durch Konvektion. Der Heliumtank muss dadurch nur einmal pro Woche aufgefüllt werden, der Stickstofftank alle zwei Tage.

Um eine möglichst hohe Homogenität des Magnetfeldes zu erreichen, wird der Magnet durch Trafobleche von außen passiv geschimmt. Dadurch lässt sich eine Homogenität von weit unter 1 ppm erreichen. Bei Messungen bei 0,5 Tesla an einer $0,5 \text{ cm}^3$ Wasserprobe wurde eine Linienbreite $2/T_2^*$ von ca. 10 Hz erreicht. Mit Gleichung 2.23 folgt:

$$\frac{2}{T_2^*} = \frac{2}{T_2} + 2\gamma\Delta B_0 = 10 \text{ Hz} \quad (3.1)$$

Da das gyromagnetische Verhältnis $\gamma = 2,67 \cdot 10^8 / \text{Ts}$ für Wasserstoff ist und die T_2 -Zeit im Bereich von 2 s liegt, gilt also für die Inhomogenität des Magnetfeldes:

$$\Delta B_0 = \frac{(10 \text{ Hz} - 1 \text{ Hz})}{2 \cdot 2,67 \cdot 10^8 / \text{Ts}} = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ T} \quad (3.2)$$

Die Inhomogenität liegt also unter 0,1 ppm. Diese gute Homogenität ist nur deshalb

¹ Oxford Instruments

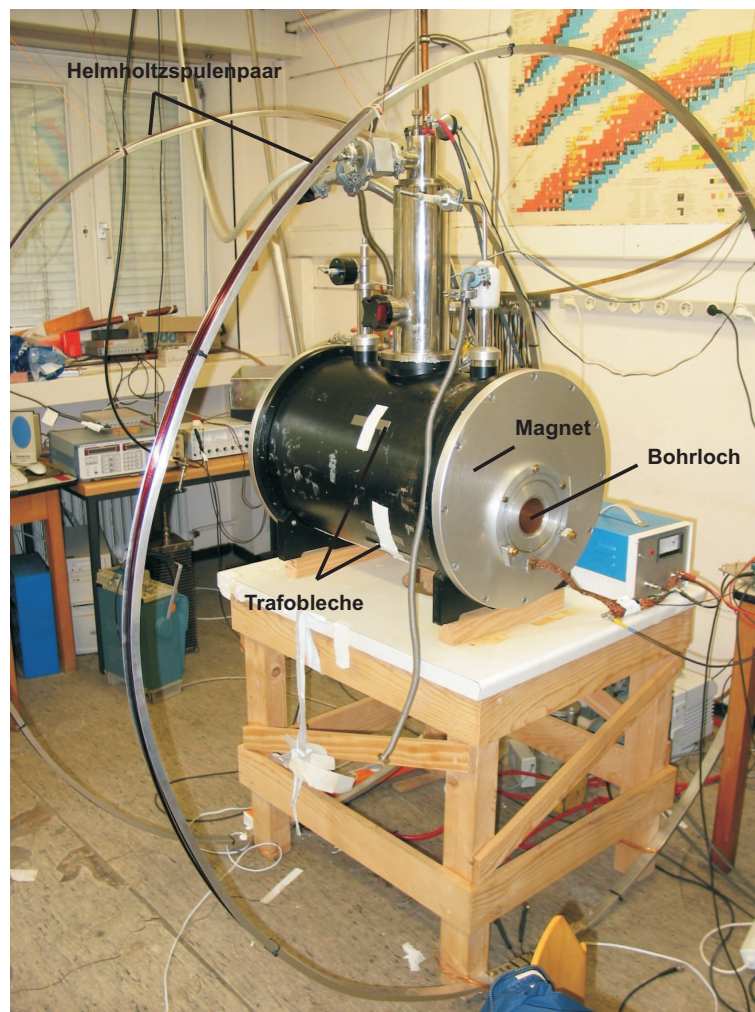


Abbildung 3.1: Der Magnet. In das Bohrloch kann man von beiden Seiten Proben-träger in das Magnetfeld schieben. Baulich bedingt ist die beste Homogenität des Magnet-feldes genau in der Mitte des Bohrloches. Zur Verbesserung der Homogenität kann das Magnetfeld durch passives Shimmen von außen modifiziert werden. Dazu werden außen am Magneten Trafobleche aufgeklebt. Um den Magnetfelddrift auszugleichen wurde ein Helmholtzspulenpaar installiert.

möglich, weil der Magnet über einen supraleitenden Kurzschluss, dem sogenannten „Q-Switch“, betrieben wird. Nachdem der Solenoid durch das Zuführen von flüssigem Helium bis unter seine Sprungtemperatur abgekühlt wurde, wird ein kleiner Teil des Supraleiters über eine Heizung aufgeheizt und in diesem Bereich normalleitend mit endlichem Widerstand. Durch Anlegen einer Spannung mit einem externen Netzgerät fließt nun ein Strom durch das Netzteil und die Spule. Dieser lässt sich über die angelegte Spannung variieren. Der Strom ist proportional zu dem erzeugten Magnetfeld, das Magnetfeld wiederum ist proportional zur Larmorfrequenz der Protonen im Magnetfeld. Die Proportionalitätskonstante hierfür beträgt 42,55 MHz/Tesla. Wird eine Frequenz von etwa 20 MHz angestrebt, muss die angelegte Spannung also so gewählt werden, dass das erzeugte Magnetfeld ungefähr 0,5 Tesla beträgt.

Nach dem Abschalten der Heizung wird der gesamte Solenoid wieder supraleitend und das Netzteil kann vom Magneten entfernt werden. Dadurch wird das Magnetfeld nicht mehr von den Schwankungen des Netzteils beeinflusst.

Etwas unterhalb der mittleren Höhe des Magneten befindet sich das Bohrloch des Magneten. Es ist durchgehend, so dass man von beiden Seiten Proben in das Magnetfeld bringen kann. Baulich bedingt ist die beste Homogenität des Feldes genau in der Mitte des Bohrlochs.

3.1.1 Magnetfelddrift

Obwohl ein Supraleiter zur Erzeugung des B_0 -Feldes benutzt wird, nimmt das Magnetfeld mit der Zeit langsam ab. Hauptursache hierfür sind Restwiderstände, vor allem an den Verbindungsstellen der einzelnen Spulendrähte. Zusammen mit der Induktivität L der Spule kann der Magnet als LR-Kreis beschrieben werden, mit der charakteristischen Zeitkonstante $\tau = L/R$ für den Abfall des Stroms, d.h. $I(t) = I_0 e^{-t/\tau}$. Damit verbunden ist ein exponentieller Abfall des Magnetfeldes, der aber wegen der Größe von τ ($R \ll L$) über Stunden als linear angesehen werden kann. Die damit verbundene Änderung der Larmorfrequenz liegt in der Größenordnung von 0,05 Hz/s. Das entspricht einem Magnetfelddrift von etwa 1,18 nT/s.

Um diesen annähernd linearen Abfall auszugleichen, wurde um den Magneten ein Helmholtzspulenpaar mit 2 Metern Durchmesser installiert. Über eine Rampe kann der Strom in diesem Spulenpaar linear erhöht werden und es erzeugt dadurch ein linear ansteigendes Feld, was den Magnetfeldverlust gerade kompensiert. Bei maximalem Strom von 40 A kann die NMR-Frequenz so um ca. 1,5 kHz verschoben werden. Das Magnetfeld kann dadurch am Orte der Probe über 8 Stunden annähernd konstant gehalten werden. Durch einen „Trick“ kann diese Zeitspanne sogar noch verdoppelt werden. Dazu wird die Frequenz zunächst maximal nach unten verschoben und der Strom nun schrittweise über 8 Stunden auf null heruntergefahren. Dann wird das Spulenpaar umgepolt und der Strom über die nächsten 8 Stunden schrittweise erhöht. Dadurch wird die Frequenz über 16 Stunden annähernd konstant gehalten.

Vor der Installation des Spulenpaares wurde die Driftorrektur immer nachträglich gemacht. Nach der Aufnahme der Zeitreihen und anschließender Fouriertransformation wurde eine Frequenzverschiebung für jedes einzelne Spektrum vom Auswerteprogramm durchgeführt. Dazu hat das Programm den Zeitpunkt der Datenaufnahme für jede Zeitreihe

eingelassen und daraufhin das dazugehörige Spektrum um die entsprechende Frequenz verschoben, d.h. Spektren von Zeitreihen die später aufgenommen wurden, sind stärker verschoben worden als Spektren zu einem früheren Zeitpunkt. Im Endeffekt lagen dadurch alle Spektren an der selben Position.

Die beiden Methoden erscheinen vielleicht auf den ersten Blick als äquivalent. Da der Ultraschall aber zeitlich konstant bei genau einer Position eingestrahlt wird, wandert er im Falle der nachträglichen Spektrenkorrektur im Laufe der Messung über das Spektrum. Nach einiger Zeit liegt seine Frequenz sogar komplett neben dem Spektrum, weil dieses sich durch den Drift bei niedrigeren Frequenzen befindet. Durch die Helmholtzspulen wird es ermöglicht den Ultraschall über lange Zeiträume an genau einer Stelle im Spektrum einzustrahlen.

3.2 Die Probenträger

Bei der Herstellung der Probenträger gilt es einige Grundanforderungen zu beachten:

- Es dürfen keine magnetischen Materialien verwendet werden, damit keine Änderungen des Magnetfeldes auftreten.
- Die Dämpfung der Schwingspule durch Wirbelströme ist gering zu halten, d.h. es sollten sich keine Metalle in unmittelbarer Nähe der Spule befinden, da es sonst zu induzierten Wirbelströmen kommt.
- 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 vermeiden.

Vor allem der letzte Punkt war bei früheren Messungen sehr problematisch. Mit elektromagnetischem Übersprechen sind induzierte Ströme in der NMR-Spule gemeint, die nicht von der Probe hervorgerufen werden, sondern von den elektromagnetischen Feldern der Kabel des Ultraschallemiters bzw. des Emitters selbst oder irgendwelchen anderen Bestandteilen der Elektronik. Der Ultraschallemitter war früher fest in den Schwingkreis integriert und die Kabel für die Spannungsversorgung des Ultraschallemiters liefen genau durch die Spule, was zu starkem elektromagnetischem Übersprechen führte. Man muss dabei bedenken, dass ein typischer Ultraschallpuls im Bereich von 50 ms liegt. Er ist also etwa um einen Faktor 1000 länger als ein typischer NMR-Puls. Eine Amplitude des Übersprechens, die im Vergleich zu einem NMR-Puls um den Faktor 1000 geringer ist, hat daher schon den gleichen Einfluss wie ein 90°-Puls. Aus diesem Grund wurden Ultraschall und die NMR nun komplett räumlich getrennt. Dazu wurde also ein Probenhalter für die NMR und einer für den Ultraschall entwickelt und gebaut.

3.2.1 NMR-Probenträger

Die notwendigen Bauteile für die Probenträger sind aus Kupfer, Messing, Aluminium und Silber angefertigt. Das sind alles nichtmagnetische Metalle, die das Magnetfeld also nicht

beeinflussen. In unmittelbarer Nähe der Spule wurde Teflon verwendet. Da es kein Metall ist, kann es den Schwingkreis nicht dämpfen. Zudem enthält Teflon keinen Wasserstoff. Hauptaufgabe des Probenhalters (Abb. 3.2 u. Abb. 3.3) ist es, die Bauteile für den NMR-Schwingkreis zu tragen. Das Hochfrequenzsignal kann außen auf ein Koaxialkabel (RG58) gegeben werden, das in den zentralen Teflonzylinder integriert ist. Der Zylinder hat den gleichen Durchmesser wie das Bohrloch und sorgt deshalb für die Positionierung des Probenhalters innerhalb des Magneten. Die zentrale Faser des Kabels ist mit einem von zwei Kupferstäben verbunden und die Masse mit dem Mantel des Kupfer-Zylinderkondensators. Seine Kapazität lässt sich über einen einschiebbaren Quarzglasrohr, der eine Änderung des Dielektrikums bewirkt, variieren. Zusammen mit einem dazu parallel geschalteten Kondensator von ca. 3 pF kann man eine gute Impedanzanpassung an

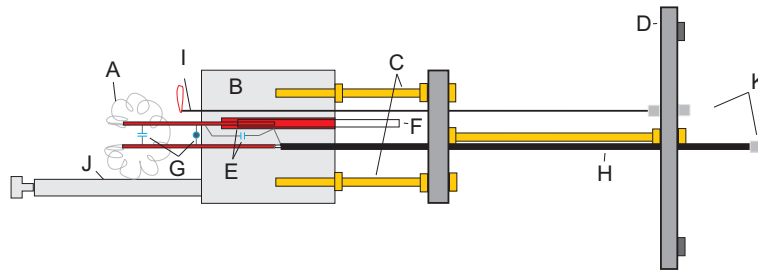


Abbildung 3.2: Der NMR-Probenträger. Der zentrale Teflonzylinder (B) ist über vier Messingschrauben (C) mit einer Aluminiumplatte verbunden, die den gleichen Durchmesser wie das Bohrloch besitzt. Sie ist über eine weitere Messingschraube mit dem Endflansch (D) verbunden, der außen mit dem Magnet verschraubt 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 Quarzglasrohr (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 Ultraschallprobenträger.

das Kabel ($R=50\ \Omega$) erreichen, um Kabelreflexionen zu unterdrücken.

Den eigentlichen Schwingkreis aber bildet die Spule mit der dazu parallel geschalteten Kapazität, die sich aus einem Glimmerkondensator von etwa 100 pF und einem verstellbaren Kondensator mit hineindrehbarem Dielektrikum zusammensetzt. Dieser dient zur Variation der Resonanzfrequenz, die durch

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}} \text{ mit } C = C_1 + C_2 \quad (3.3)$$

gegeben ist. Dabei bezeichnet L die Induktivität der Spule und C_1 und C_2 die beiden Kapazitäten. Als Spulenform wurde der Torus gewählt. Bei einer Torusspule verlaufen nämlich die Feldlinien komplett innerhalb der Windungen. Sie ist dadurch unempfindlich für Strahlung von außen, was das elektromagnetische Übersprechen theoretisch unmöglich und die Anwesenheit von Metallen unproblematisch macht, die ansonsten eine Dämpfung

des Schwingkreises bewirken würden. Die Spule wurde auf einen 10 mm dicken Stab gewickelt und anschließend per Hand gebogen. Als Material ist versilberter Kupferdraht mit 1,4 mm Dicke verwendet worden. Für die Probe wurde ein etwa 10 mm großer Spalt offengelassen. Vor und hinter dem Spalt sind die Wicklungen etwas enger und fast paral-

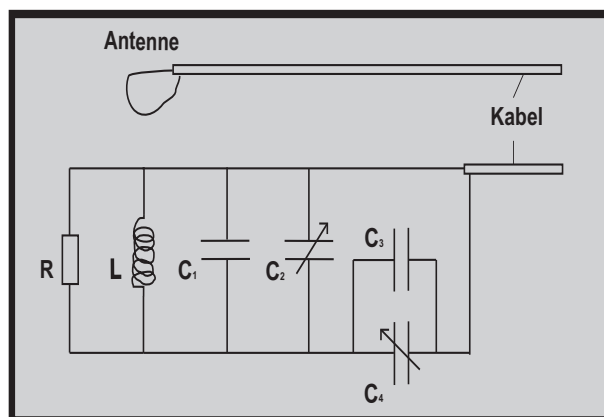


Abbildung 3.3: Das Ersatzschaltbild für den NMR-Probenträger. C_4 ist die Kapazität des Zylinderkondensators und C_3 , die des dazu parallelen Kondensators. Über diese beiden erfolgt die Impedanzanpassung an das Kabel. L und R bezeichnen die Induktivität bzw. den inneren ohmschen Widerstand der Spule und C_1 und C_2 die dazu parallelen Kapazitäten, bestehend aus Glimmerkondensator und Drehkondensator. Diese beiden dienen zur Variation der Resonanzfrequenz des Schwingkreises.

lel. Damit erreicht man helmholtzähnliche Bedingungen und eine gute Homogenität des Magnetfeldes innerhalb des Spaltes.

Die Güte Q eines Schwingkreises ist ein Maß für die auftretenden Verluste. Sie ist gegeben durch

$$Q = \frac{\omega L}{R} = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}} \quad (3.4)$$

wobei R den inneren ohmschen Widerstand der Spule bezeichnet. Je höher die Güte ist, desto geringer sind die ohmschen Verluste. Der verwendete Schwingkreis lieferte eine Güte von etwa 100 an einer Last von $1 \text{ M}\Omega$.

Die Antenne dient dazu, um einerseits die Resonanzfrequenz des Schwingkreises zu überprüfen, und andererseits elektromagnetisches Übersprechen zu simulieren. Befindet sich die Antennenschleife außerhalb der Wicklungen des Torus, so ist das Signal im Schwingkreises induzierte Signal kaum vom Rauschen zu unterscheiden. Erst bei sehr großer Annäherung kann ein Übersprechen beobachtet werden. Zum Testen der Resonanzfrequenz muss daher die Schleife in den Torus hineingedreht werden.

Ist der Schwingkreis eingestellt und abgestimmt, dann dient die Spule zur Erzeugung des hochfrequenten B_1 -Feldes und zusätzlich als Empfänger für die rotierende Quermagnetisierung, die eine Wechselspannung induziert.

3.2.2 Ultraschall-Probenhalter

Der Ultraschall-Probenhalter ist in Abb. 3.4 dargestellt. Bei der Konstruktion hatte das

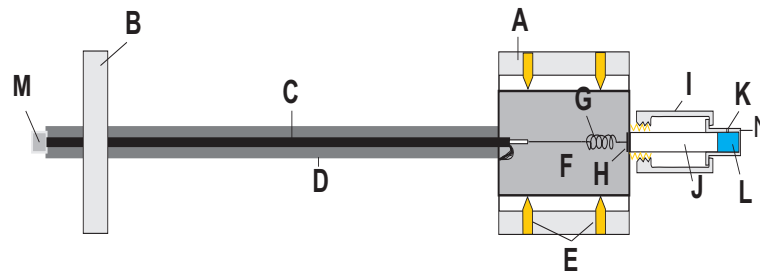


Abbildung 3.4: Der Probenhalter für den Ultraschall. Die Piezokeramik (H) ist auf das Gehäuse der Aluminiumdose (F) geklebt. Ihm gegenüber befindet sich ein Quarzglasstab (J) auf dem das Teflonhütchen (N) mit dem Probenvolumen (L) sitzt. Über die Öffnung (K) kann Flüssigkeit zugeführt und entnommen werden. 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.

Abschirmen gegen elektromagnetisches Übersprechen allerhöchste Priorität. Deshalb sind die Zuleitung und der Ultraschallmitter durch ein Aluminiumrohr bzw. eine Aluminiumdose komplett abgeschirmt. Das Rohr ist fest mit der Dose verschraubt. Der Innenleiter des HF-Kabels ist mit einer Spule verbunden, die wiederum über ein dünnes Drähtchen mit der Oberseite der Piezokeramik in Kontakt steht. Die Spule wurde so angepaßt, dass sie die Blindleistung der Keramik, die in der Schaltung eine Kapazität darstellt, gerade kompensiert. Dadurch sind an dieser Stelle die Leistungsverluste minimiert worden.

Die runde Piezokeramik mit einem Durchmesser von etwa 5 mm wurde mit einem Tropfen Epoxidharz auf das Aluminiumgehäuse aufgeklebt. Die Masse des Kabels steht in direktem Kontakt mit dem Gehäuse, so dass an der Keramik ebenfalls die Spannung anliegt. Der Keramik genau gegenüber befindet sich ein 40 mm langer Quarzglasstab der den gleichen Durchmesser wie die Keramik besitzt.

Das Anlegen einer Spannung führt also zur periodischen Verformung der Piezokeramik. Diese Schwingungen werden wegen der ähnlichen Schallimpedanzen von Aluminium und Quarzglas (Tab. 2.2) recht gut über das Aluminiumgehäuse auf den Quarzglasstab übertragen. Auf dem Ende des Stabs sitzt ein Teflonhütchen mit dem Probenvolumen, das auf ihn gedrückt werden kann. In der Abbildung wird nicht deutlich, dass das Hütchen eine kleine Kante hat, so dass es nur bis zu dieser Kante auf den Stab geschoben werden kann. In diesem Hütchen befindet sich eine 1,3 mm große Öffnung, die zum Füllen des Volumens mit den Flüssigkeiten, die untersucht werden sollen, dient. Nach den Messungen kann die Flüssigkeit durch Druckluft aus dem Volumen wieder entfernt werden. Damit während

der Beschallung keine Flüssigkeit aus dem Füllloch entweicht, wird jedes mal ein kleiner Teflonzylinder auf das Hütchen geschoben, der als Deckel dient. Zur weiteren Fixierung des Hütchens ist noch eine Teflonhülse auf ein Messinggewinde geschraubt, die eine Bewegung des Hütchens als Ganzes verhindert.

Sowohl die Aluminiumdose, als auch das Aluminiumrohr haben eine Wandstärke von etwa 2 mm. Da das Piezoplättchen eine Resonanzfrequenz von etwa 18,4 MHz besitzt, entspricht das nach Tabelle 2.1 ca. 100 Skintiefen. Man kann also davon sprechen, dass der Aufbau für elektromagnetische Wellen mit Frequenzen in diesem Bereich dicht ist.

Zur Positionierung des Probenhalters im Bohrloch ist die Aluminiumdose in einen Teflonzylinder integriert, der den gleichen Durchmesser hat, wie das Bohrloch. Über acht Kupferschrauben kann die Dosenposition innerhalb dieses Blocks variiert werden, damit beim Zusammenbringen der beiden Probenträger (Abb. 3.5) das Probenvolumen genau im Spalt der NMR-Spule landet. Ein zweiter Teflonzylinder dient nur zur Stabilisierung.

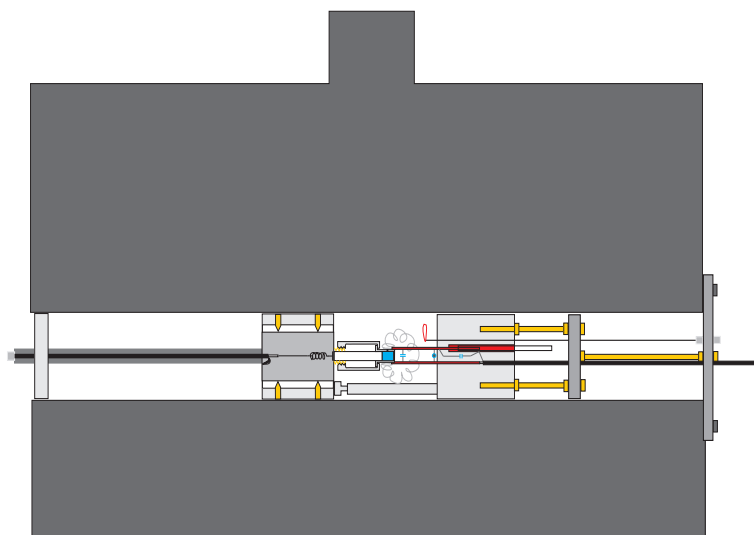


Abbildung 3.5: Der Probenhalter der NMR wird für die Messungen von rechts in das Bohrloch des Magneten geschoben, der Probenhalter für den Ultraschall von links. Der Abstandhalter bestimmt dabei die letztendliche Position der Probe innerhalb der NMR-Spule. Die Einstellung erfolgt vorher außerhalb des Magneten auf einem 90°-Winkel.

3.3 Signalverarbeitung

3.3.1 NMR Spektrometer

Das NMR Spektrometer (Abb. 3.6) lässt sich in zwei Zweige unterteilen. Der erste Zweig (grün dargestellt) dient zur Erzeugung der Hochfrequenzpulse und damit zur Manipulation der Magnetisierung, der zweite Zweig (blau) zur Verarbeitung der Signale, die die Spule als Antwort des Spinsystems auf die Auslenkung der Magnetisierung empfängt.

Ein Frequenzgenerator erzeugt eine Sinusschwingung mit der eingestellten Frequenz. Dieses Signal wird im Splitter aufgespalten, da man das eine Signal später zur Mischung mit

dem empfangenen Signal benötigt. Das andere Signal wird zunächst durch einen einstellba-

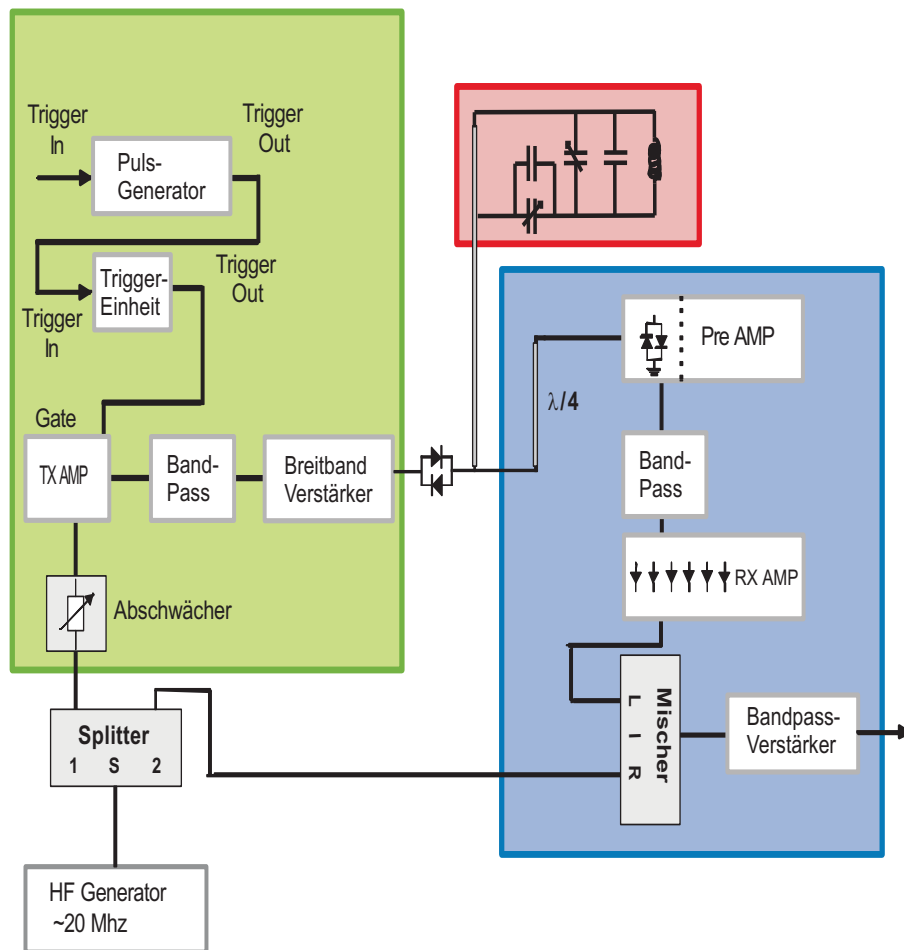


Abbildung 3.6: Das NMR Spektrometer. Im grünen Teil der Schaltung werden die Pulse zur Anregung des Spinsystems erzeugt. Der Pulser kann extern oder intern getriggert werden. Die Amplitude der Pulse wird durch den Abschwächer eingestellt, die Breite durch die Triggerbox. Im Empfangszweig (blau) werden die Signale der Spins zunächst durch den Vorverstärker und dann durch die einzelnen Verstärkerstufen verstärkt. Dann wird das Signal mit dem Eingangssignal gemischt. Hinter dem Bandpassfilter wird die Differenz auf dem Digitalscope dargestellt.

ren Abschwächer in einen schaltbaren Pulsverstärker (TX Amp) geleitet. Die Triggerung des Pulsverstärkers läuft folgendermaßen ab: Der Pulsgenerator erzeugt entweder selbst Pulse mit einer einstellbaren Repetitionsfrequenz, oder er wird extern getriggert. Die erzeugten Pulse triggern wiederum die Triggereinheit, die aus drei Kanälen mit einstellbarer Pulsbreite und einstellbaren Delays zwischen diesen Kanälen besteht. So lassen sich problemlos Pulssequenzen generieren. Bei einer Echosequenz beispielsweise, lässt man den ersten Kanal ohne Delay vom Pulsgenerator triggern. Die Pulsbreite wird auf die Breite eines 90° -Pulses eingestellt (ca. $20 \mu\text{s}$). Der zweite Kanal wird dann vom ersten mit ei-

nem Delay getriggert, das für den 180° -Puls bei einer Echosequenz sinnvoll ist. Bei Wasser könnten das z.B. 400 ms sein. Die Breite dieses Pulses wird etwa doppelt so groß gewählt, wie die des ersten Kanals, entsprechend einem 180° -Puls. Die Summe aus beiden Kanälen gibt man nun auf das Gate des Verstärkers und erhält dadurch zwei Hochfrequenzpulse im Abstand von 400 ms.

Nach dem Pulsverstärker stehen Pulse von bis zu $15 V_{ss}$ an 50Ω zur Verfügung, die durch einen Breitbandverstärker noch bis auf $60 V_{ss}$ verstärkt werden. Vorher wird das Signal aber noch durch einen Bandpass gefiltert, um das Rauschen zu reduzieren. Am Ausgang des Verstärkers sind gekreuzte Dioden eingesetzt, die große Signale passieren lassen, für kleine Signale aber sperren. So können die Anregungspulse ungehindert den Verstärker verlassen und den Schwingkreis anregen. Die empfangenen Signale aus der Probe sind jedoch von der Amplitude her zu gering, um die Dioden zu passieren. Sie gehen also am Verstärker vorbei und in den Empfangszweig. Dort werden sie zunächst vom Vorverstärker (Pre Amp) 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.

Ein Mischer kann als Analog-Multiplikator verstanden werden. Liegen zwei Frequenzen $\cos \omega_1 t$ und $\cos \omega_2 t$ an den Eingängen des Mixers an, so erzeugt er das Produkt, das trigonometrisch in zwei Beiträge aufgespalten werden kann:

$$\cos \omega_1 t \cdot \cos \omega_2 t = 1/2 \cos(\omega_1 + \omega_2)t + 1/2 \cos(\omega_1 - \omega_2)t \quad (3.5)$$

Den Mischer verlässt also die Summe aus beiden Frequenzen und deren Differenz [7]. Ein weiterer Bandpassfilter wird auf die Differenzfrequenz eingestellt. Diese gefilterte Differenz wird schließlich auf dem Digitalscope dargestellt und für die spätere Auswertung mit dem PC aufgezeichnet. Die Wahl der Anregungsfrequenz bestimmt also die Darstellung des Antwortsignals der Spins auf dem Digitalscope. Typischerweise wird die Anregungsfrequenz etwa 500 Hz bis 5 kHz höher gewählt als die Larmorfrequenz. Durch die zeitliche Kürze der Pulse und die damit verbundene spektrale Breite (Abschnitt 2.2.1) ist die Anregung des Spinsystems bei 5 kHz Frequenzdifferenz vollkommen gewährleistet.

3.3.2 Ankopplung des Ultraschalls

Das Einbringen des Ultraschalls in die Probe (Abb. 3.7) ist folgendermaßen verwirklicht. Der Frequenzgenerator des Ultraschalls wird extern getriggert. Für die Triggerung verwenden wir den dritten Kanal der Triggereinheit. So können also die Breite des Ultraschallpulses und seine Position innerhalb der Messequenz 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

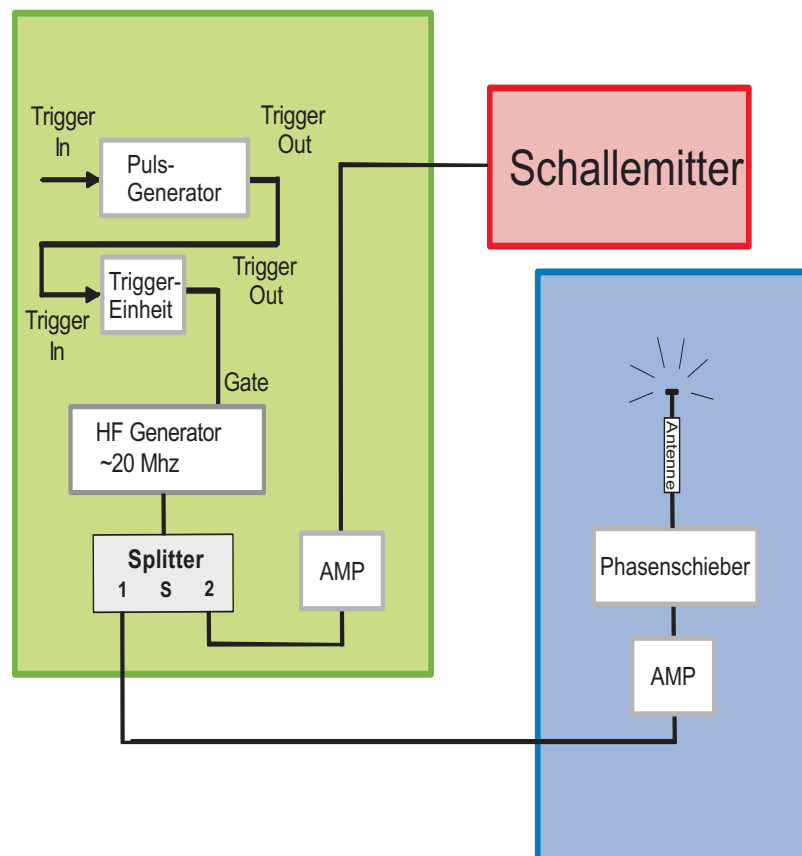


Abbildung 3.7: Die Ultraschallelektronik. Im grünen Teil der Schaltung wird der Puls für die Ultraschallanregung erzeugt. Breite und Position des Pulses innerhalb der Messsequenz werden an der Triggereinheit eingestellt. Die Amplitude wird durch den Frequenzgenerator und den Verstärker erzeugt. Das abgezweigte Signal dient zur weiteren Reduktion des elektromagnetischen Übersprechens. Dazu wird es passend verstärkt und phasenverschoben auf die Maiersche Antenne gegeben (blau). Dadurch kommt es bei geeigneter Einstellung zur destruktiven Interferenz mit den Signalen von anderen Komponenten der Elektronik, die ansonsten einen Strom in der Spule induzieren würden.

Verstärker auf etwa $60 V_{ss}$ verstärkt. Es könnten noch weit höhere Amplituden erreicht werden, jedoch wäre die Belastung für den hier verwendeten Schallemitter dann kritisch. Die Schwachstelle hierbei ist die Klebestelle zwischen Quarz und Aluminiumplatte. Das verstärkte Signal wird schließlich auf den Ultraschallemitter gegeben.

Ein Teil des Signals wird bereits vor dem Verstärker abgegriffen und mit einem steuerbarem Verstärker in der Amplitude variiert. Nach einem verstellbaren Phasenschieber geht es auf eine Antenne, die das Signal abstrahlt. Sinn dieser Antenne ist eine weitere Reduktion des elektromagnetischen Übersprechens. Durch die Variation von Amplitude und Phase des Signals und zusätzlich der Position der Antenne, wird am Ort der Spule eine destruktive Interferenz erreicht. Dadurch geht das Übersprechen komplett im Rauschen unter. Als Antenne dient dabei Professor Maiers KFZ-Ersatzantenne.

3.4 Ablauf der Messung

Vor jeder Messung wird die Antenne justiert. Dazu werden Amplitude und Phase solange optimiert, bis das Übersprechen minimal ist. Für die Datenakquisition steht auf einem Linux-Rechner ein Steuerprogramm zur Verfügung, das für die Erzeugung von Pulsen mit Hilfe des Computers sorgt. Das Programm gibt mit einstellbarer Triggerfrequenz zwei Pulse aus. Der eine davon 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 werden alternierende Messungen mit eingeschaltetem Ultraschall und ohne Ultraschall durchgeführt, was zur besseren Vergleichbarkeit für möglichst identische Bedingungen sorgt. Zur Triggerung des Digitalscopes kann man einen beliebigen Triggerpuls ($90^\circ, 180^\circ, US$) wählen. Über ein Delay läßt sich der genaue Triggerzeitpunkt beliebig variieren. Die Daten werden nach jeder Triggerung durch das Programm vom Digitalscope automatisch auf den Rechner übertragen und als Messungen mit Ultraschall bzw. ohne Ultraschall gekennzeichnet. Für die Auswertung werden sie auf einen Windows-Rechner transferiert.

Mit einem Auswerteprogramm, geschrieben von André Engelbertz, wird die Auswertung durchgeführt. Zunächst kann das Programm den jeweiligen Offset aus den Zeitreihen herausrechnen. Die Daten werden dann über den FFT-Algorithmus fouriertransformiert und aus den Betragsspektren der jeweilige Mittelwert mit und ohne Ultraschall bestimmt. Diese Mittelung über mehrere Spektren dient zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses (engl.: Signal to Noise Ratio (SNR)). Der Anteil des Signals nimmt bei N Mittlungen um den Faktor N zu, das Rauschen nur um den Faktor \sqrt{N} . Nach der Mittelung kann das Differenzspektrum aus den beiden gemittelten Spektren erzeugt werden, das als Grundlage für die bestimmung des quantitativen Einflusses des Ultraschalls dient. Es können ebenfalls die Zeitreihen, bzw. die gemittelten Zeitreihen ausgegeben werden und zu jedem Zeitpunkt lassen sich die dargestellten Daten in einer ASCII-Datei abspeichern, um an ihnen weitere Analysen mit anderen Programmen durchzuführen.

Kapitel 4

Ergebnisse

4.1 Driftkorrektur

Wie bereits erwähnt, wurde für die Driftkorrektur des Magnetfeldes ein Helmholtzspulenpaar verwendet. Der Strom in den Spulen konnte dabei in Schritten von 4 mA erhöht werden. Die optimale Zeitspanne zwischen diesen Erhöhungen wurde experimentell bestimmt. Bei einer Zeitspanne von 2800 ms konnte eine optimale Korrektur beobachtet werden (Abb. 4.1).

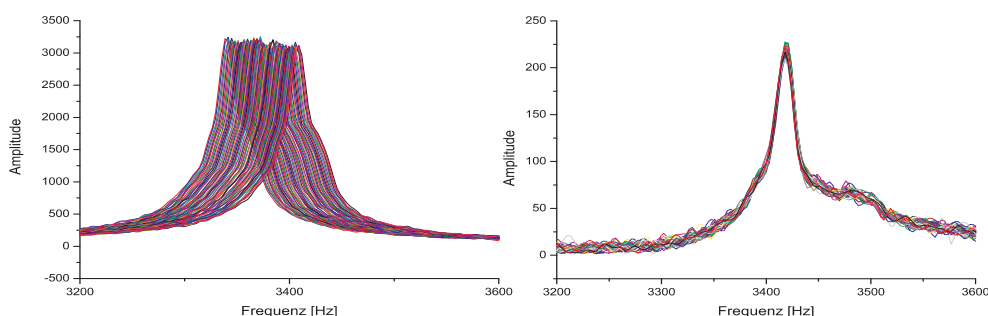


Abbildung 4.1: (Links) Es sind 64 Spektren, die mit einer Wasserprobe im zeitlichen Abstand von 20 s aufgenommen wurden, dargestellt. Es wurde dabei keine Magnetfeld-driftkorrektur durchgeführt. (Rechts) Diese 47 Spektren stammen von einer Ethanol-Probe (CH_3CH_2OH). Hierbei wurde der Strom im Helmholtzspulenpaar alle 2,8 s um 4 mA erhöht, was den Drift des Magnetfeldes gerade kompensiert hat.

4.2 Resonanzkurven

Wird während einer NMR-Messung bei der Frequenz der NMR Ultraschall eingestrahlt (beispielsweise nach einem 90° -Puls), so könnte der Ultraschall durch das „Rütteln“ an den Kernen hochfrequente lokale Wechselfelder mit der Larmorfrequenz erzeugen. Über die Dipolwechselwirkung käme es zu Übergängen, die eine beschleunigte Rückkehr der Magnetisierung ins Boltzmann-Gleichgewicht zur Folge hätten. Dadurch würde sich die

T_1 -Zeit verkürzen (Abschnitt 2.3.6).

Um diese resonante Ankopplung zu überprüfen, muss der Schwingkreis auf die feste Resonanzfrequenz des Ultraschallmitters abgestimmt werden. Dazu können Kapazität und Induktivität des Schwingkreises variiert werden.

Für die Bestimmung der Resonanzkurve des Ultraschallmitters wurde das Probenvolumen leer gelassen. An der Grenzfläche zwischen Quarz und Luft wird der Schall wegen der stark unterschiedlichen Schallimpedanzen mehr oder weniger komplett reflektiert und es können Echos beobachtet werden. Die Schalllaufzeit bis zum ersten Echo berechnet sich

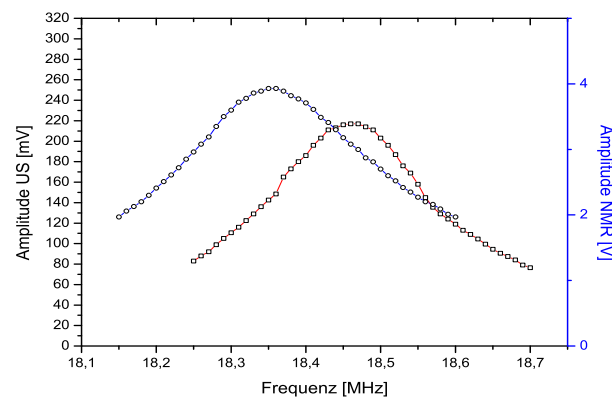


Abbildung 4.2: (rot) Die Resonanzkurve des Ultraschallmitters. (blau) Die Resonanzkurve des NMR-Schwingkreises.

aus dem Quotienten aus doppelter Länge des Quartzstabes ($40 \text{ mm} \cdot 2$) und der Schallgeschwindigkeit in Quarz (5570 m/s). Die 2 mm dicke Aluminiumplatte ist vernachlässigbar. Man erhält damit eine Schalllaufzeit von etwa $14 \mu\text{s}$. Um das Entstehen einer stehenden Welle auszuschließen, war der Triggerpuls für den Frequenzgenerator, der das Anregungssignal generiert, nur etwa $5 \mu\text{s}$ lang.

Das anregende Signal ging auf einen Splitter. Ein Teil davon wurde zur Anregung des Piezos genutzt, der andere Teil ging auf das Scope. Damit konnten sowohl der anregende Puls als auch die Echos auf dem Scope beobachtet werden. Da der Anregungspuls als Trigger benutzt wurde befand sich das erste Echo bei ziemlich genau $14 \mu\text{s}$. Die Amplitude dieses Echos wurde zur Bestimmung der Resonanzkurve gegen die Frequenz des Anregungspulses aufgezeichnet.

Für die Bestimmung der Resonanzkurve des Schwingkreises wurde die Antenne in die Spule hineingebogen. Auf die Antenne wurde dann eine Hochfrequenz gegeben und die Antwort des Schwingkreises wurde hinter dem Vorverstärker, der einen Eingangswiderstand von 50Ω hat, abgegriffen und auf dem Scope dargestellt. Wieder wurde die Amplitude des Signals gegen die Anregungsfrequenz aufgezeichnet.

In Abb. 4.2 wird deutlich, dass die beiden Resonanzkurven nicht genau übereinander liegen. Das ist aber von Vorteil für die Vergleichbarkeit von Messungen, da mit diesen Einstellungen NMR-Messungen auf der Resonanz des Ultraschallmitters und außerhalb der Resonanzkurve durchgeführt werden können, ohne Veränderungen am Schwingkreis

vornehmen zu müssen.

4.3 Ultraschalleinfluss

Am 18. Januar 2006 konnte zum ersten Mal ein deutlicher Einfluss des Ultraschalls auf das NMR-Signal gemessen werden. Bei der Messequenz handelte es sich um eine Spin-Echo-Sequenz mit einer Einstrahlzeit des Ultraschalls von 85 ms zwischen 90° - und 180° -Puls. Im Probenvolumen befand sich bei dieser Messung Ethanol.

Auf dem Scope war jedesmal ein deutlich kleineres Echosignal zu erkennen, wenn der Ultraschall während der Messung eingestrahlt wurde. Die Fourieranalyse bestätigte diese

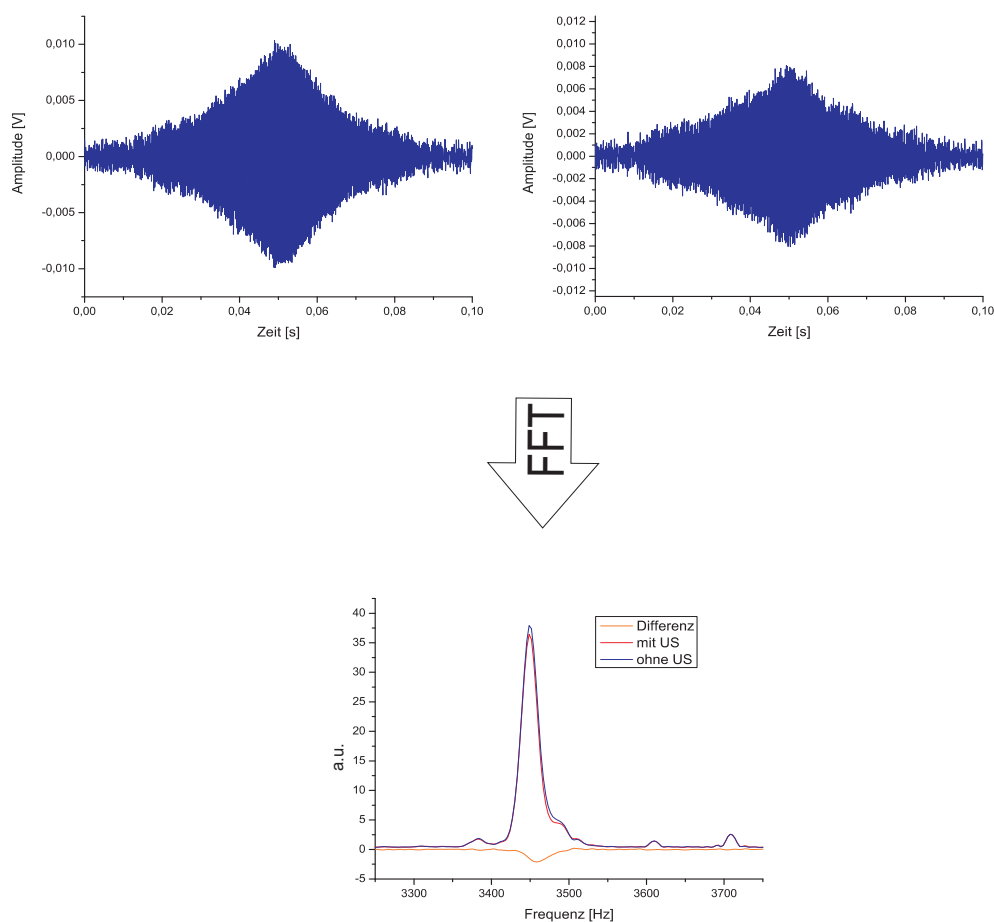


Abbildung 4.3: Hier dargestellt ist die erste Messung bei der ein deutlicher Einfluss des Ultraschalls auf das Echosignal zu erkennen war. Es wurde bei dieser Messung an Ethanol Ultraschall mit der Larmorfrequenz für 85 ms vor dem 180° -Puls einer Echosequenz eingestrahlt. Das Echosignal wurde aufgezeichnet. Oben links ist der Mittelwert von 37 Zeitreihen bei Messungen ohne Ultraschall dargestellt, rechts daneben für 37 Messungen mit Ultraschall. Unten sind die entsprechenden Spektren zu sehen. Das Differenzspektrum (orange) ergibt sich aus der Differenz des Spektrums mit eingestrahltm Ultraschall (rot) und dem ohne Ultraschall (blau).

Beobachtung. Das Spektrum mit Ultraschall lag komplett unter dem ohne Ultraschall und ein deutlicher Peak im Differenzspektrum war zu erkennen (Abb. 4.3). Da der Ultraschall mit der Resonanzfrequenz der NMR eingestrahlt wurde, bestand die Hoffnung, dass es sich um die resonante Ankopplung des Ultraschalls an das Kernspinsystem handelte. Die

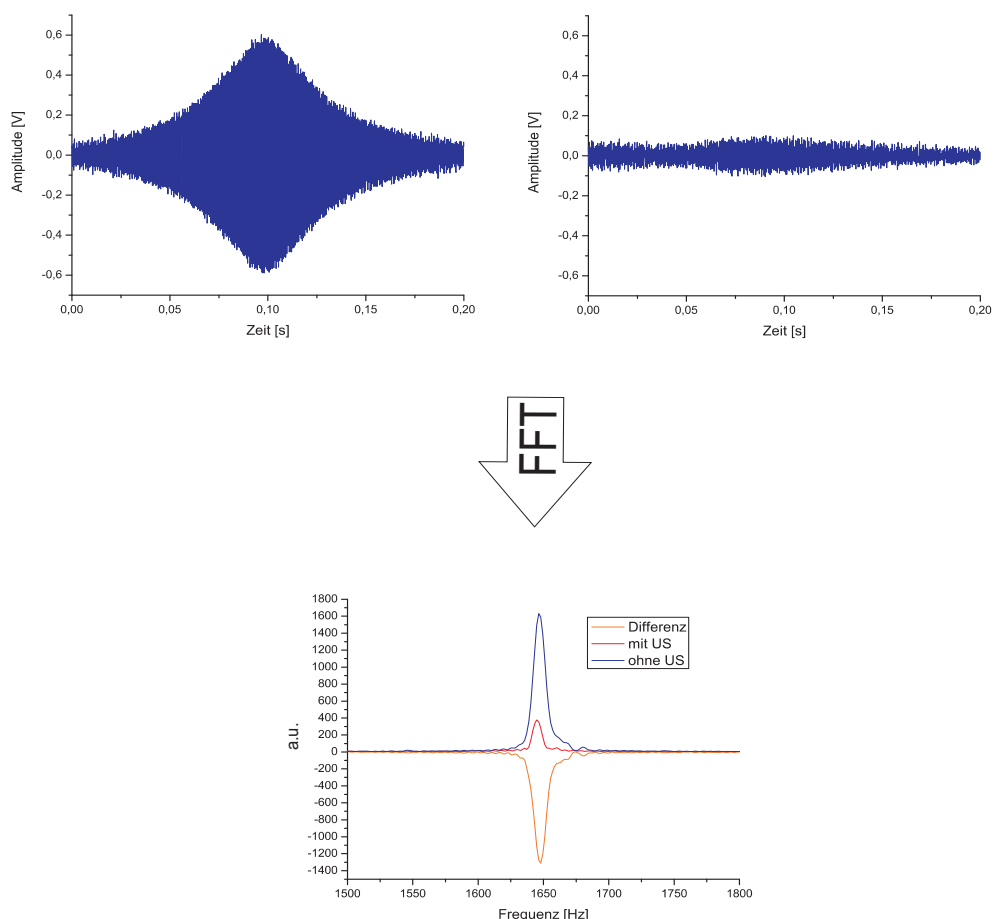


Abbildung 4.4: Bei einer Messung an Wasser bei einer Frequenz des Ultraschall, die 10 kHz unterhalb der Larmorfrequenz lag, ist das Echo bei Ultraschalleinstrahlung fast komplett zerstört worden. Im Frequenzraum ist ebenfalls eine riesige Differenz zwischen den Spektren mit Ultraschall und ohne Ultraschall zu erkennen. Die Amplitude der Differenz normiert auf die Amplitude des Spektrums ohne Ultraschall wurde als Maß für den Einfluss des Ultraschalls verwendet.

nächsten Messungen zeigten allerdings, dass der Effekt auch noch da war und teilweise sogar wesentlich stärker auftrat, wenn der Ultraschall weit neben der Resonanz der NMR eingestrahlt wurde. Ein Beispiel dazu ist in Abb. 4.4 dargestellt. Dabei handelt es sich um eine identische Messung an Wasser, bei der allerdings der Ultraschall 10 kHz neben der Larmorfrequenz lag.

Bei der Quantifizierung des Einflusses des Ultraschalls haben wir uns für die Amplitude des Differenzspektrums, normiert auf die Amplitude des Spektrums ohne Ultraschall,

entschieden.

$$\text{prozentualer Einfluss} = \frac{\text{Amplitude des Differenzspektrums}}{\text{Amplitude des Spektrums ohne Ultraschall}} \quad (4.1)$$

4.4 Elektromagnetisches Übersprechen

Nachdem der Einfluss des Ultraschalls beobachtet worden war, musste erst einmal sichergestellt werden, dass dieser Einfluss auch zurecht dem Ultraschall zuzuschreiben war und nicht etwa doch elektromagnetischem Übersprechen. Wegen der Maßnahmen gegen das Übersprechen (Eindosen des Ultraschallmitters plus Kabel, Umstellung von Helmholtz auf Torusspule, Gegenphasiges Einstrahlen mit der Antenne), konnte eigentlich schon sichergestellt sein, dass das Übersprechen für die Differenz nicht in Frage kam. Es wurde trotzdem noch ein Aufbau konzipiert, mit dem das Übersprechen experimentell ausgeschlossen werden konnte. Dazu wurde ein weiteres Teflonhütchen hergestellt, das auf das Hütchen geschoben werden konnte, das ursprünglich das Probenvolumen enthielt. In dieses zweite Volumen wurde Wasser gefüllt, während das andere Hütchen leer blieb. Dadurch befand sich zwischen dem Ende des Quarzstabs und der Probe ein Luftpolster, das, wegen der großen Impedanzsprünge an den Grenzflächen Quarzglas-Luft und Luft-Teflon, dafür sorgte, dass kein Ultraschall in die Probe gelangen konnte. Das elektromagnetische Übersprechen sollte durch den Umbau unbeeinflusst sein. Tatsächlich konnte bei diesem Versuchsaufbau kein Unterschied zwischen Messungen mit und ohne Ultraschall festgestellt werden. Elektromagnetisches Übersprechen als Ursache für die Differenz konnte damit mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

4.5 Frequenzverlauf des Einflusses

Um den Frequenzverlauf des Ultraschalleinflusses kennenzulernen wurden Messungen über einen großen Frequenzbereich (18,30 MHz bis 18,45 MHz) durchgeführt. Limitiert wurde dieser Bereich durch die Resonanzkurven des Ultraschallmitters und des Schwingkreises. Beginnend bei 18,30 MHz in 10 kHz-Schritten wurde Ultraschall wiederum für 85 ms vor dem 180°-Puls eingestrahlt. Es wurden pro Frequenz zehn Spektren aufgenommen, fünf mit Ultraschall und fünf ohne Ultraschall. Als Probe wurde hierbei Wasser verwendet. Bei Betrachtung des Frequenzverlaufs in Abb. 4.5 fällt auf, dass eine gewisse Periodizität erkennbar ist. Die Frequenz wurde noch weiter durchgefahen und es war zu beobachten, dass in gleichmäßigen Abständen noch weitere, allerdings wesentlich kleinere, Peaks auftraten. Insgesamt war also ein Spektrum mit vier äquidistanten Peaks zu beobachten, die etwa 70 kHz auseinander lagen. Damit lag die Vermutung auf der Hand, dass dieser Verlauf durch das Entstehen von stehenden Wellen zwischen dem Anfang der Piezokeramik und dem Ende des Quarzstabes verursacht wird.

Wenn gerade ein natürliches Vielfaches der halben Wellenlänge des Schalls in dieses System aus Piezo, Aluminiumplatte und Quarzglasstab passt, dann bildet sich eine stehende Welle aus und es kommt zur Resonanz, was eine stärkere Einkopplung von Ultraschall in das Spinsystem zur Folge hat, weil ein Knotenpunkt an der Grenzfläche Quarzglas-Probe

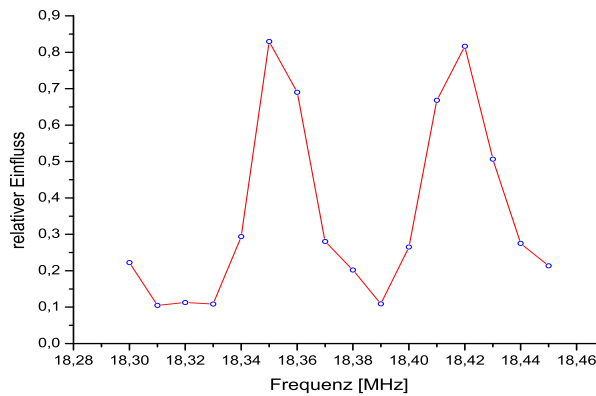


Abbildung 4.5: Der Frequenzverlauf des relativen Einflusses des Ultraschalls wurde bestimmt. Die NMR-Frequenz war fest bei etwa 18,416 MHz, während die Ultraschallfrequenz nach jeweils zehn Spektren beginnend bei 18,30 MHz um 10 kHz erhöht wurde. Aus den gemittelten Spektren mit und ohne Ultraschall wurde bei jeder Frequenz das Differenzspektrum berechnet und dessen relative Amplitude schließlich gegen die Frequenz aufgetragen.

liegt.

Um diese These zu Bestätigen, wurden die beiden Peaks genauer vermessen. Beim ersten Peak lag das Maximum demnach bei 18,3555 MHz und beim zweiten Peak bei 18,4200 MHz. Mit Hilfe der Gleichungen $\lambda = c/f$ und $n\lambda/2 = l$, lässt sich jeweils n berechnen, welches die Anzahl der halben Wellenlängen angibt, die bei der jeweiligen Frequenz in das System passen. l bezeichnet die Länge des Systems und setzt sich daher aus den 2 mm für der Aluminiumplatte und den 40 mm des Quarzstabes zusammen. Die Breite des Piezos ist zu vernachlässigen. Es ergibt sich demnach:

$$n_{1/2} = \frac{2l_{Alu}f_{1/2}}{c_{Alu}} + \frac{2l_{Quarz}f_{1/2}}{c_{Quarz}} \quad (4.2)$$

Mit

- $l_{Alu} = (2 \pm 0,05)$ mm
- $l_{Quarzglas} = (40 \pm 0,1)$ mm
- $f_1 = (18,3555 \pm 0,005)$ MHz
- $f_2 = (18,42 \pm 0,005)$ MHz
- $c_{Alu} = 6320$ m/s
- $c_{Quarzglas} = 5570$ m/s

erhält man:

- $n_1 = 263,634 \pm 0,708$
- $n_2 = 264,560 \pm 0,710$

Wie man sieht, ergeben sich zwar keine natürlichen Zahlen aus der Berechnung, was aber auch auf Grund des Fehlers überhaupt nicht zu erwarten wäre. Viel interessanter ist da schon die Differenz aus den beiden Zahlen. Sie liegt ziemlich nahe an eins, was ganz klar für die Hypothese spricht, dass es sich hierbei um zwei benachbarte Resonanzen des Systems handelt.

4.6 T_1 -Zeit-Messungen

Nach den Messungen zur Frequenzabhängigkeit des Einflusses des Ultraschalls, bestätigten auch die T_1 -Zeit-Messungen, dass es sich bei dem vom uns beobachteten Einfluss nicht um den erhofften, resonanten Effekt handelt. Bei Inversion-Recovery-Sequenzen mit Wasser und Ethanol als Proben, konnte in erster Näherung keine Änderung der T_1 -Zeit 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.

4.7 Variation der Schallenergie

Wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben wurde, ist die Schallenergie proportional zur Dauer des Ultraschallpulses und zum Quadrat des Schalldruckes, der wiederum proportional zur antreibenden Wechselspannung ist. Es wurden Messungen durchgeführt, die überprüfen sollten, wie sich der Effekt mit der vom Schallemitter abgestrahlten Schallenergie ändert. Wieviel Schallenergie letztendlich in die Flüssigkeit eingekoppelt wird, lässt sich zu diesem Zeitpunkt noch nicht sagen, weil man es mit Verlusten an drei Grenzflächen (Piezo-Aluminium, Aluminium-Quarzglas und Quarzglas-Flüssigkeit) und vor allem auch an den Klebestellen von Piezo und Quarzstab zu tun hat. Es wurde daher ein Ultraschall-experte auf dieses Problem angesetzt und in näherer Zukunft werden wir voraussichtlich in der Lage sein, den Schallwechseldruck innerhalb der Flüssigkeit zu bestimmen.

Vorerst wurde aber die vom Emitter abgegebene Schallenergie unter der Hypothese variiert, dass die letztendlich eingekoppelte Schallenergie proportional zu der abgegebenen ist. Es wurde also der relative Einfluss des Schalldrucks in Abhängigkeit von der Breite des Ultraschallpulses bei konstanter Amplitude der Spannung bestimmt und dessen Einfluss bei Variation der Amplitude und konstanter Breite. Die Messergebnisse sind in Abb. 4.6 dargestellt. Bei beiden Messungen lässt sich ein linearer Zusammenhang erkennen. Bei der Variation der Pulsbreite treten allerdings bei großen Breiten Sättigungseffekte auf. Wäre der relative Einfluss proportional zur Schallenergie, dann hätte bei der zweiten Messung ein quadratischer Zusammenhang auftreten müssen.

Falls also die Hypothese stimmt, dass die eingebrachte Schallenergie proportional zu der erzeugten ist, dann ist der Einfluss des Schalls nicht proportional zur Schallenergie. Die weitere Interpretation kann aber erst durchgeführt werden, wenn die Schalldrücke innerhalb der Flüssigkeit messbar sind.

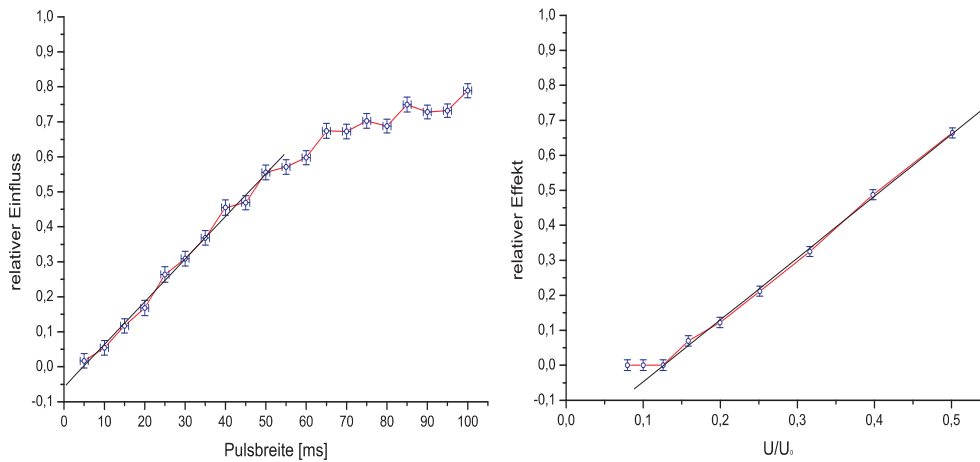


Abbildung 4.6: (Links) Bei einer Messung an Wasser wurde bei konstanter Schallamplitude von etwa $60 V_{ss}$ die Breite des Ultraschallpulses variiert und der relative Effekt des Ultraschalls gemessen. Die Position des Ultraschallpulses befand sich in der Sequenz zwischen 90° - und 180° -Puls. Ein linearer Fit (schwarz) an die ersten zehn Datenpunkte wurde durchgeführt. (Rechts) Der Verlauf des relativen Einflusses mit der anregenden Wechselspannungsamplitude U bei einer Messung an Ethanol ist aufgetragen. Dem Verhältnis $U/U_0 = 0,5$ entspricht etwa eine anregende Spannung von $60 V_{ss}$. Die Breite des Ultraschallpulses lag fest bei 85 ms. Ein linearer Fit (schwarz) an die rechten sechs Datenpunkte demonstriert den linearen Zusammenhang. Die eventuell etwas seltsam anmutende Darstellung der x-Achse im rechten Bild rührt daher, dass der Frequenzgenerator die Ausgangsspannung in Dezibel ($dB = 20 \lg(U/U_0)$) darstellt.

4.8 Variation der Pulsposition

Es stellte sich also weiterhin die Frage nach der Ursache des Effektes. Die Indizien waren eine Abnahme der Echoamplitude, die mit der Breite und der Amplitude des Pulses zunimmt, die T_1 -Zeit blieb jedoch unbeeinflusst. Eine Abnahme der Echoamplitude kann dadurch zustande kommen, dass die Spins in unterschiedlichen äußeren Magnetfeldern Dephasieren und Rephasieren. Das Magnetfeld ist nicht über das gesamte Probenvolumen homogen, was ja zu der Abnahme des FID Signals mit der Zeitkonstanten T_2^* führt, weil einige Spins schneller präzedieren als andere und dadurch die Phasengleichheit nach dem 90° -Puls verlorengeht (Abb. 2.4). Durch den 180° -Puls haben die Spins aber zum Zeitpunkt des Echos wieder die gleiche Phase, wie nach dem 90° -Puls, wenn sie in etwa an der gleichen Position im Magnetfeld bleiben. Falls sich aber ein Spin während der Dephasierung vor dem Ultraschallpuls am Orte A mit einem äußeren Magnetfeld B_A befindet und durch den Ultraschallpuls an den Orte B mit dem Magnetfeld B_B gebracht wird in dem nach dem 180° -Puls die Rephasierung stattfindet, dann hat er zum Zeitpunkt des Echos nicht die gleiche Phase wie nach dem 90° -Puls und trägt dadurch weniger bzw. gar nicht zur Bildung des Echos bei. Falls der Ultraschall also zu einer erhöhten Diffusion der Protonen in der Probe führt, würde das das Echosignal verkleinern.

Um eine Bewegung zu beobachten, wurde das Probenvolumen während des Ultraschallpulses unter dem Mikroskop betrachtet. Da sich aber das Durchmischen von Wasser mit

Wasser nur schwer beobachten lässt, wurde mit einer sehr feinen Glaspipette ein Tropfen Tinte in das Probenvolumen gebracht. Tatsächlich ließ sich jeweils eine ruckartige Bewegung der Tinte beobachten, wenn der Ultraschall getriggert wurde. Die Tinte wurde durch den Ultraschall jeweils um ein kleines Stück versetzt und bewegte sich danach mit geringer, abnehmender Geschwindigkeit ungefähr in die entgegengesetzte Richtung.

Wenn nur die erste ruckartige Versetzung, die im Bereich von weit unter einem Millimeter lag, für den Einfluss des Ultraschalls verantwortlich wäre, dann sollte ein Ultraschallpuls vor dem 90°-Puls keinerlei Effekt auf das Echo haben, da sich der Spin am Orte A zwar immernoch an den Orte B gebracht würde, aber komplett im Feld B_B Dephasieren und Rephasieren würde.

Um dies zu überprüfen wurden Messungen durchgeführt, bei denen die Position des Ultraschallpulses variiert wurde. Abb. 4.7 zeigt das Ergebnis einer dieser Messungen. Bei der Probe handelte es sich um Wasser. Der Startpunkt des Ultraschallpulses wurde von 600 ms vor dem 90°-Puls bis an den 180°-Puls heran variiert, der ein Delay von 400 ms zu dem 90°-Puls hatte. Die Breite des Ultraschallpulses betrug 50 ms und die Amplitude etwa $60 V_{ss}$. Es fällt auf, dass der Ultraschall bereits 400 ms vor dem 90°-Puls einen Einfluss

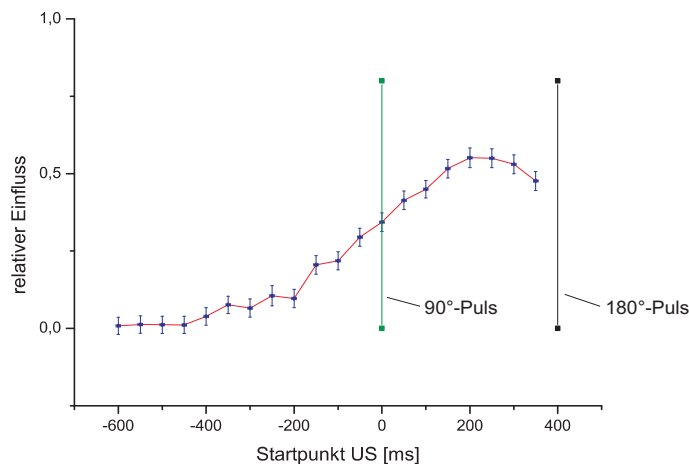


Abbildung 4.7: Bei einer Echo-Sequenz wurde der relative Einfluss des Ultraschalls gegen die Position des Ultraschallpulses innerhalb der Sequenz aufgetragen. Der Ultraschallpuls hatte eine Länge von 50 ms und eine Amplitude von etwa $60 V_{ss}$. Zwischen 90°-Puls (grün) und 180°-Puls (schwarz) war ein Delay von 400 ms.

auf das Echo hat, was ebenso gegen einen reinen Einfluss durch die ruckartige Versetzung durch den Ultraschallpuls spricht wie die Tatsache, dass der Effekt nicht zum Zeitpunkt des 180°-Pulses maximal ist, sondern irgendwo zwischen 90°-Puls und 180°-Puls. Hierbei sollte erwähnt werden, dass andere Messungen gezeigt haben, dass die Kurve rechts vom 180°-Puls weiter abfällt.

Der Probe muss durch den Ultraschall etwas aufgeprägt werden, was mindestens 400 ms Bestand hat. Es könnte sich dabei um die beobachtete langsame Bewegung nach dem ersten Ruck durch den Puls handeln. Da die Versetzung hierbei über einen längeren Zeitraum abläuft, wäre damit ein Maximum irgendwo vor dem 180°-Puls durchaus zu erklären.

Wenn es sich aber wirklich bei dem Einfluss um eine Durchmischung handelt, sollte sich

mit zunehmender Viskosität der Flüssigkeiten eine abnehmende Wirkung zeigen. Bei ersten Messungen mit Mischungen aus Wasser und Glyzerin, das eine hohe Viskosität besitzt und sich sehr gut mit Wasser mischt, konnte qualitativ bestätigt werden, dass der Effekt mit steigendem Anteil an Glyzerin abnimmt.

Ebenso sollte der Effekt sich mit der Größe der Inhomogenität über das Volumen ändern. Bei einer höheren Inhomogenität sollte die Abnahme des Echosignals durch die Bewegung der Protonen stärker zur Geltung kommen als in einem homogeneren B_0 -Feld. Erste Messungen hierzu wurden ebenfalls kürzlich durchgeführt und haben bestätigt, dass dieser Zusammenhang besteht.

Kapitel 5

Diskussion und Ausblick

In der vorliegenden Diplomarbeit wurde der Einfluss des Ultraschalls auf die NMR-Messung an einfachen Flüssigkeiten untersucht. Zunächst wurden dazu getrennte Probenhalter für die NMR und den Ultraschall entwickelt, die direktes elektromagnetisches Übersprechen von der Ultraschallelektronik auf den NMR-Schwingkreis vernachlässigbar machten. Bei einer Messung an Ethanol wurde das erste Mal ein Einfluss des Ultraschalls beobachtet. Der Einfluss äußerte sich in einer massiven Reduktion der Echoamplitude bei einer Echosequenz-Messung. Bei Messungen an Wasser konnte dieser Einfluss bestätigt werden.

Bei dem beobachteten Einfluss handelt es sich allem Anschein nach nicht um den erhofften resonanten Effekt, bei dem der Ultraschall über die Erzeugung von lokalen Hochfrequenzfeldern für einen schnelleren Besetzungszahlausgleich der beiden Zeemannniveaus sorgen würde. Das würde zu einer Verkürzung der T_1 -Zeit führen, was experimentell nicht zu beobachten war. Zusätzlich spricht der Frequenzverlauf des Einflusses gegen einen resonanten Effekt, da er bei allen Frequenzen im Bereich der Resonanzkurve des Ultraschallemitters auftrat. Es wurden zwar in diesem Bereich Maxima und Minima des Ultraschalleinflusses festgestellt, die allerdings durch die Resonanzen des Systems aus Piezo, Aluminiumplatte und Quarzglasstab zustande kamen.

Wahrscheinlich führt eine durch den Ultraschall hervorgerufene Bewegung innerhalb der Flüssigkeit zu der beobachteten Wirkung. Unter dem Mikroskop konnte eine solche Bewegung beobachtet werden. An einem Tintenfaden innerhalb der Probe konnte man erkennen, dass es zu einem ruckartigen Versatz mit einer darauf folgenden langsamer werdenden Bewegung der Tinte kam. Allein der Versatz konnte nicht für den Effekt verantwortlich sein, da ein 50 ms breiter Ultraschallpuls schon 400 ms vor der Pulssequenz einen Einfluss auf das Echo zeigte. Erste Messungen mit unterschiedlich starken, dem äußeren Magnetfeld überlagerten Gradientenfeldern zeigten ein Anwachsen des Effektes mit stärker werdendem angelegten Gradienten, was genauso für eine erhöhte Diffusion der Protonen durch den Ultraschall spricht, wie eine erste Messreihe mit unterschiedlichen Mischungen aus Wasser und Glycerin. Sie hat gezeigt, dass mit steigender Viskosität der Einfluss des Ultraschalls auf das Echo abnimmt.

Die Viskositätsmessung bietet eine sehr interessante Einsatzmöglichkeit für die medizinische Nutzung des Effektes. Über den Ultraschall kann man Echosignale in Abhängigkeit der Viskosität des Gewebes stark reduzieren. Dadurch gäbe es, neben den Relaxations-

zeiten und der Protonendichte, eine weitere physikalische Größe, über die man in der medizinischen Bildgebung Kontraste zwischen den Geweben erzeugen könnte.

Bis dahin ist es allerdings noch ein sehr weiter Weg. Bisher ist die Physik, die hinter diesem Einfluss steckt, noch kaum verstanden. In nächster Zeit wird es aber wahrscheinlich möglich werden den Schallwechseldruck innerhalb der Probe während der Beschallung über ein Beugungsexperiment zu bestimmen. Zudem besteht nun die Möglichkeit schaltbare Gradienten während der Messsequenz auf das äußere Magnetfeld zu legen, und dadurch die Inhomogenität beliebig zu variieren. Dazu wurden kürzlich in den Ultraschallprobenhalter schaltbare Gradientenspulen integriert. In zukünftigen Messungen muss ausserdem die Wirkung in Abhängigkeit von der Viskosität noch genauer untersucht werden, um quantitative Aussagen treffen zu können.

Man sollte demnächst vielleicht auch einen Schritt weitergehen und Messungen an einem richtigen NMR-Tomographen durchführen, um orts aufgelöste Ergebnisse zu erhalten. Da mit dem vorliegenden Versuchsaufbau keine Ortsauflösung möglich ist, sind sonst keine Aussagen über die Ortsabhängigkeit des Einflusses möglich.

Literaturverzeichnis

- [1] E.M. PURCEL, H.C. TORREY, F.V. POUND: *Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid*. Physical Review, 69(37), 1946.
- [2] F. BLOCH, W.W. HANSEN, M.E. PACKARD: *Nuclear Induction*. Physical Review, 69(127), 1946.
- [3] KASTLER, A. *Experimenta*, 8(1), 1952.
- [4] AL'TŠHULER, S.A. *Žurn. eksper. teor. Fiz.*
- [5] HARTMAN, TYLER D.: *Resonante Ankopplung von Ultraschall an das Kernspinsystem*. Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität Bonn, 2005.
- [6] SAMEH, ABDELILAH: *Akustische Kernresonanz in kondensierter Materie*. Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität Bonn, 2004.
- [7] BOMMAS, C.: *Puls NMR mit hyperpolarisierten Protonen in Metallen*. Doktorarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität Bonn, 2004.
- [8] ABRAGAM, A.: *Principles of nuclear magnetism*. Clarendon Press, 1961.
- [9] E. FUKUSHIMA, S.B.W. ROEDER: *Experimental Pulse NMR*. Addison-Wesley Publishing Co., 1982.
- [10] FISCHER, H.H.: *Quantitative Durchfluß-NMR-Spektroskopie und Anwendungen der Durchfluß-NMR-Spektroskopie in Lösung, in überkritischen Fluiden und in der Gasphase*. Doktorarbeit, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2001.
- [11] BURKERSROHDE, W.: *Akustische Kernresonanz in Festkörpern*. Fortschritte der Physik, 18(479), 1970.
- [12] JASCHINSKI, VICKI: *Kernmagnetisch Untersuchungen an humanen Blutseren und Modellsstanzen*. Doktorarbeit, Ruhr-Universität- Bochum, 1999.
- [13] JACKSON, J.D.: *Klassische Elektrodynamik*. de Gruyter Verlag Berlin, 3 Auflage, 2002.
- [14] DÖSSEL, OLAF: *Bildgebende Verfahren in der Medizin*. Springer Verlag, 2000.

- [15] J. KRAUTKRÄMER, H. KRAUTKRÄMER: *Werkstoffprüfung mit Ultraschall*. Springer Verlag Berlin, 5 Auflage, 1986.
- [16] SCHLENGERMANN, UDO: *Das Krautkrämer Ultraschall-Taschenbuch*. Krautkrämer, 4 Auflage, 1998.
- [17] LEHFELDT, W.: *Ultraschall*. Vogel-Verlag, 1973.
- [18] GEISLER, THOMAS: *Ultrasonic velocity profile measurements in experimental hydraulics*. Diplomarbeit, Graz University of Technology, 2001.
- [19] WIKIPEDIA: *Piezoelektrizität*. Wikipedia, die freie Enzyklopädie, 2006.
- [20] W.G. PROCTOR, W. H. TANTTILA. *Phys. Rev.*, 101(1757), 1956.
- [21] W. ROBINSON, W.G. PROCTOR. *Phys. Rev.*, 104(1344), 1956.
- [22] M. MENES, D.I. BOLEF. *Phys. Rev.*, 109(218), 1958.
- [23] D.I. BOLEF, M. MENES. *Phys. Rev.*, 114(1441), 1958.

Danksagung

Mein größter Dank gilt Herrn Maier. Obwohl sein Terminkalender dem eines Präsidenten würdig ist, hat er über das letzte Jahr sehr viel Zeit und Energie in „seine Eisenbahn“ im Keller gesteckt. Fast immer wenn er mich morgens mit „Herr Oehms, ich konnte heute nacht mal wieder nicht schlafen“ begrüßt hat, bedeutete das einen Meilenstein in unserem Experiment. Sein Ideenreichtum, seine humorvolle Art und vor allem seine offensichtliche und ansteckende Begeisterung und Neugier für die Wissenschaft an sich machten es zu einem Vergnügen, mit ihm zusammenzuarbeiten. Aber auch sein Sachverstand auf anderen Gebieten ist nicht zu verachten. So kam es zu einigen sehr interessanten Fachgesprächen z.B. über Fussball, in denen sich allerdings herausstellte, dass er in der T-Frage völlig danebenliegt.

Ich danke Dr. R. Vianden für die Übernahme des Koreferats.

Ein großes Dankeschön gebührt meinen beiden NMR-Kollegen Carmen Morar und Nouri Elmiladi mit denen ich ein Jahr lang tagtäglich zusammengearbeitet habe und dabei jede Menge spannende, interessante und vor allem lustige Erinnerungen sammeln konnte.

Desweiteren möchte ich noch ganz besonders André Engelbertz danken, der bei fachlichen Fragen immer mein erster Ansprechpartner war.

Ebenso danke ich Tyler Hartman, der mich sehr überzeugend von dieser Arbeit begeistert hat, und mich während seines letzten Monats seiner Diplomarbeit trotz massiven Zeitdrucks ausführlich in das Experiment eingearbeitet hat.

Ich danke Frau Maier für das leckere Essen und die schönen Nachmittage bei Ihr. Sie haben einen großen Anteil am guten Zusammenhalt und der guten Stimmung in der Gruppe.

Ich danke Christine Lämmer, Stefanie Lämmer, Matz Haaks und André Engelbertz fürs Korrekturlesen. Aber auch den restlichen Maiers Thorsten Staab, Ingo Müller, Thorsten Müller, Lucian Stefan, Michael Röbel, Christine Negrini, Poornima Anbalagan, Reza Zamani, Stefanie Haubrich, Kathrien Huysmans, Judith Fingerhut, Hilke Hattermann, Patrick Eich und Christian „Leo“ Lenk für das tolle Arbeitsklima. Hervorheben möchte ich noch Thorsten und Ingo Müller, denen ich außerdem für ihre bewundernswerte, selbstlose Hilfsbereitschaft bei einfach Allem danke.

Ein besonderes Dankeschön gilt unserem Ultraschall-Experten, Herr Habenstein, der durch sein „Know-How“ und seine „Krabbelkiste“ großen Anteil an der Entwicklung des Experimentes hatte.

Den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt und der Feinmechanikwerkstatt danke ich ebenso. Teilweise bin ich mehrmals täglich mit größeren und kleineren Problemen hereingeschneit und jedes mal wurde mir sehr schnell und bereitwillig geholfen.

Ein ganz großes Dankeschön geht an alle Sekretärinnen des Instituts, für ihre große Hilfsbereitschaft

Herrn Hanfland von der Gasverflüssigungsanlage möchte ich für die völlig unproblematische Heliumversorgung des Magneten danken. Obwohl man eigentlich ein bis zwei Wochen vorher Bescheid geben sollte, hat er uns bei Notfällen immer aus der Klemme geholfen.

Zum Schluss möchte ich noch einigen ganz besonderen Menschen danken, die abseits des Instituts wesentlichen Anteil am Gelingen dieser Diplomarbeit hatten. Nämlich meinen Eltern, Hildegard und Eckard Oehms, sowie meiner Lebensgefährtin Stefanie Lämmer, dafür, dass ich glücklich bin.