

# Variation von NMR-Signalen durch Hyperpolarisation und Ultraschall

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich–Wilhelms–Universität Bonn

vorgelegt von

Andre Engelbertz

aus

Bonn

Bonn 2006



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>5</b>
2.1	Kerne im Magnetfeld . . . . .	5
2.2	Bewegung der Magnetisierung im Magnetfeld . . . . .	6
2.3	Relaxationsprozesse . . . . .	8
2.3.1	Längsmagnetisierung . . . . .	9
2.3.2	Quermagnetisierung . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Messmethodik und Interpretation der Messwerte</b>	<b>15</b>
3.1	Free Induction Decay . . . . .	15
3.2	'Inversion recovery'-Sequenz . . . . .	16
3.3	Hahn-Echo . . . . .	17
3.4	Wasserstoff in Metallen . . . . .	19
<b>4</b>	<b>Aufbau für NMR-Messungen mit hyperpolarisierten Protonen</b>	<b>21</b>
4.1	Erzeugung eines hyperpolarisierten Protonenstrahls . . . . .	21
4.2	Das Zyklotron und die Strahlführung . . . . .	23
4.3	Experimenteller Aufbau (NMR-Spektrometer) . . . . .	25
4.3.1	Magnet und Kryostat . . . . .	25
4.3.2	Der Probenträger . . . . .	26
4.3.3	Steuer- und Aufnahmeelektronik . . . . .	27
<b>5</b>	<b>Vorbereitung und Ablauf der Messungen</b>	<b>31</b>
5.1	Optimierung der Strahlparameter . . . . .	31
5.2	Einstellen und Charakterisieren der NMR . . . . .	32
5.3	Empfindlichkeitsmessung . . . . .	32
5.4	Analyse und Datennahme . . . . .	33
5.4.1	Datenanalyse . . . . .	33
5.4.2	Messung der $T_1$ -Zeit von Protonen in Wolfram . . . . .	35
5.5	Diskussion . . . . .	38
<b>6</b>	<b>NMR kombiniert mit Ultraschall</b>	<b>41</b>
6.1	Die NAR . . . . .	42
6.2	Ultraschall . . . . .	46
6.3	Erzeugung von Ultraschall . . . . .	48

6.3.1	Piezoeffekt und die Herstellung von Piezokeramiken . . . . .	48
<b>7</b>	<b>Messungen an <math>^{23}\text{Na}</math> in einem NaCl-Kristall</b>	<b>51</b>
7.1	Aufbau . . . . .	51
7.2	Ablauf der Messung . . . . .	52
7.3	Ergebnisse . . . . .	53
<b>8</b>	<b>Messungen an <math>\text{H}_2\text{O}</math> in Resonanz</b>	<b>55</b>
8.1	Aufbau der Messungen an $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	55
8.2	Ablauf und NMR-Sequenz der Messung . . . . .	56
8.3	Messergebnisse und Interpretation der Daten . . . . .	58
<b>9</b>	<b>Experimente an <math>\text{H}_2\text{O}</math> mit verbessertem Aufbau</b>	<b>63</b>
9.1	Messungen an Ethanol . . . . .	64
9.2	Detaillierte Untersuchung des Ultraschalleinflusses auf die NMR-Messungen an $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	66
<b>10</b>	<b>Messungen an Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Viskositäten</b>	<b>71</b>
<b>11</b>	<b>Ortsaufgelöste Messungen an einem 1.5T Kernspintomographen</b>	<b>73</b>
11.1	Aufbau für Kernspintomographenmessungen unter Ultraschalleinfluss . . .	73
11.2	Synchronisation von Ultraschall mit der NMR-Messung . . . . .	74
11.3	Verwendete Messesequenzen und ihre Bilder . . . . .	75
11.4	Messergebnisse . . . . .	78
11.4.1	Bewegungssensitive Messungen . . . . .	78
11.4.2	$T_2$ -gewichtete Messungen . . . . .	79
11.4.3	$T_1$ -gewichtete Messungen . . . . .	81
11.5	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	81
11.6	Ausblick . . . . .	82
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>85</b>



# 1 Einleitung

Die Eigenschaften und charakteristischen Größen des Protons in verschiedenen Materialien lassen auf seine Umgebung schließen und liefern so Informationen über seine atomare Umgebung und über Art und Stärke seiner Bindungen. Damit stehen Protonen als eine der kleinsten Messsonden zur Verfügung. Ein Beispiel für die Anwendung des Wissens über den Wasserstoff in Biologie und Medizin findet sich in der Bildgebung, der sogenannten Magnetischen Resonanz Tomographie [DL00].

Wasserstoff war und ist für die Wissenschaft und Technik ein sehr interessantes Nuklid. Sei es in der Elementarteilchenphysik, wo ionisierter Wasserstoff mit sehr hohen Energien zur Kollision gebracht wird, um mehr über die ersten Prozesse des Universums zu erfahren oder in der Materialforschung, wo der Wasserstoff eine sehr große Rolle spielt. Eigenschaften wie Festigkeit bzw. Haltbarkeit von Werkstücken hängen stark von der Konzentration von Wasserstoff ab. Weitere Wissenschaftsbereiche, die sich mit dem Wasserstoff beschäftigen, sind die Chemie, Biologie und Medizin.

1945 führten Physiker, hier seien Purcell, Bloch, Packard und Hansen genannt, die ersten Experimente zum Nachweis der nuklearmagnetischen Resonanz (NMR) durch. Aus dem einfachen Nachweis der Messbarkeit der nuklearen Magnetisierung entwickelten sich mit der Zeit immer komplexere und empfindlichere Experimente. Nicht nur das Proton, sondern viele Nuklide mit einem magnetischen Moment wurden untersucht, charakterisiert und katalogisiert. Als die Tomographie als Bildrekonstruktionsverfahren für die kernmagnetischen Resonanzexperimente noch hinzukam, wurde die Tür für die bildgebende NMR in der Biologie und Medizin aufgetreten. Heute gehört sie zu den standard Untersuchungsmethoden und wird immer weiter verbessert und weiterentwickelt. Es kommt zu rund 100 Publikationen pro Woche zu diesem Themengebiet.

In dieser Arbeit werden zwei Bereiche der NMR untersucht. Zum einen wird der Fragestellung nachgegangen, ob es eine Möglichkeit gibt, diese zerstörungsfreie Messmethode auch auf Metalle mit sehr kleinen Wasserstoffkonzentrationen auszudehnen, was, wie im Folgenden erörtert wird, nicht ohne weiteres möglich ist und zum anderen, ob und wie eine Kombination von Ultraschall und NMR zu einer Verbesserung oder sogar zu einer Erweiterung der Messmethode und dadurch zu verbesserten medizinischen Diagnosen führen kann.



Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch–Naturwissenschaftlichen  
Fakultät der Rheinischen Friedrich–Wilhelms–Universität Bonn

1.Referent: Prof. Dr. K. Maier  
2.Referent: Prof. Dr. P. Herzog

Tag der Promotion:

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn

[http: \\hss.ulb.uni-bonn.de\diss\\_online](http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online) elektronisch publiziert Erscheinungsjahr 2007



## 2 Theorie

Das Prinzip, welches in dieser Arbeit in verschiedenen Variationen verwendet wird, ist die kernmagnetische Resonanz (NMR). Sie basiert auf dem Verhalten von Kernen mit einem magnetischem Moment in Zusammenhang mit äußeren Feldern. Dieses Verhalten wird im folgenden Kapitel beschrieben und die verwendeten Größen vorgestellt.

Die in den Experimenten beobachtete Größe ist die Gesamtkernmagnetisierung. Die Magnetisierung setzt sich aus den einzelnen kernmagnetischen Momenten der Atome bzw. Kerne zusammen. Die einzelnen magnetischen Momente entstehen ihrerseits durch einen halbzahligen Gesamtdrehimpuls, wie erstmals 1922 mit dem Stern-Gerlach-Versuch für die Elektronenhülle nachgewiesen werden konnte.

Es gilt für Atome der Zusammenhang [AM61]:

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

- $\vec{\mu}$ : kernmagnetisches Moment
- $h$ : Plankkonstante mit  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$
- $\vec{I}$ : Kernspin

Die Proportionalitätskonstante  $\gamma$  (gyromagnetisches Verhältnis) ist hierbei eine Materialkonstante und wurde in einer Vielzahl von Experimenten für die meisten Atome und jeden Kern gemessen und archiviert.

### 2.1 Kerne im Magnetfeld

Ohne ein äußeres Feld sind die verschiedenen Zustände für  $\vec{\mu}$  entartet und das magnetische Moment hat keine ausgezeichnete Orientierung. Wird jedoch von außen ein Magnetfeld angelegt, richten sich die magnetischen Momente nach diesem aus und die Entartung der verschiedenen Energieniveaus wird in diesem Potential aufgehoben (Kern-Zeemann-Effekt). Die Aufspaltung des  $m$ -ten Niveaus hängt mit der Magnetfeldstärke  $B_0$  wie folgt zusammen:

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

Hieraus ergibt sich für z.B.  $I=\frac{1}{2}$  eine Energiedifferenz zwischen den Niveaus  $m = -\frac{1}{2}$  und  $m = \frac{1}{2}$  zu  $\Delta E = \gamma\hbar B_0$ , womit sich dem Magnetfeld über  $E = \hbar\omega$  eine Frequenz mit

## 2 Theorie

$\omega_0 = \gamma B_0$  zuordnen lässt. Die Frequenz  $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$  wird Larmorfrequenz genannt. Die Besetzung der verschiedenen Kernniveaus ist temperaturabhängig und folgt einer Boltzmann-Verteilung, so dass die Besetzungszahl  $N_m \sim e^{-E_m/kT}$  ist. Hieraus ergibt sich für Protonen in einem 1T Magnetfeld bei Raumtemperatur eine Polarisation

$$P = \frac{N_{-\frac{1}{2}} - N_{+\frac{1}{2}}}{N_{-\frac{1}{2}} + N_{+\frac{1}{2}}}$$

von etwa  $5 \cdot 10^{-6}$ . Die Gesamtmagnetisierung lässt sich aus der Summe über alle möglichen Besetzungen bestimmen:

$$M = N\gamma\hbar \frac{\sum_{m=-I}^I m e^{-\frac{E_m}{kT}}}{\sum_{m=-I}^I e^{-\frac{E_m}{kT}}} \quad (2.3)$$

Gilt für die Energie  $E_m \ll kT$  so kann Gl.(2.3) durch

$$M = \frac{N\gamma^2\hbar^2 B_0 \sum_{m=-I}^I m^2}{kT \cdot 2I + 1} = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)}{3kT} B_0 = \chi_0 B_0 \quad (2.4)$$

genähert werden [KM06].  $\chi_0$  bezeichnet man als die kernmagnetische Suszeptibilität.  $N$  ist die Anzahl aller Spins, welche zur Magnetisierung beitragen.

Zur Untersuchung der Gesamtmagnetisierung stehen im Wesentlichen zwei Methoden zur Verfügung. Zum einen gibt es die cw-NMR (continous wave-NMR), bei der permanent eine Hochfrequenz eingestrahlt und die Absorption durch die Probe in Abhängigkeit von der Frequenz gemessen wird und zum anderen die Puls-NMR, bei der für eine kurze Zeit (einige  $\mu\text{s}$ ) eine Hochfrequenz angelegt wird, wodurch die Magnetisierung aus ihrer Gleichgewichtslage gebracht wird. Durch den rotierenden magnetischen Dipol entstehen Wechselfelder, die gemessen werden. Ein großer Vorteil der Puls-NMR ist, dass bei einer einzigen Messung ein ganzes Frequenz-Spektrum untersucht werden kann und dadurch eine deutlich geringere Messzeit notwendig ist als bei der cw-NMR. Da alle Ergebnisse ausschließlich mit Hilfe der Puls-NMR gewonnen wurden, wird im Folgenden auch nur auf diese Methode eingegangen.

## 2.2 Bewegung der Magnetisierung im Magnetfeld

Zum Verständnis der Einflüsse eines eingestrahlteten Wechselfeldes auf die Magnetisierung, betrachtet man zunächst klassisch<sup>1</sup> die Magnetisierung  $\vec{M}$  in einem Magnetfeld  $\vec{B}_0$ . Aus der Elektrodynamik ist bekannt, dass auf ein magnetisches Moment in einem Magnetfeld

---

<sup>1</sup>Die klassische Betrachtung der Magnetisierung, wie hier folgend vorgestellt, liefert die gleichen Ergebnisse, wie die quantenmechanische Betrachtung der einzelnen kernmagnetischen Momente.

## 2.2 Bewegung der Magnetisierung im Magnetfeld

ein Drehmoment wirkt, welches der zeitlichen Änderung des Drehimpulses entspricht. Daraus ergibt sich:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0 \quad (2.5)$$

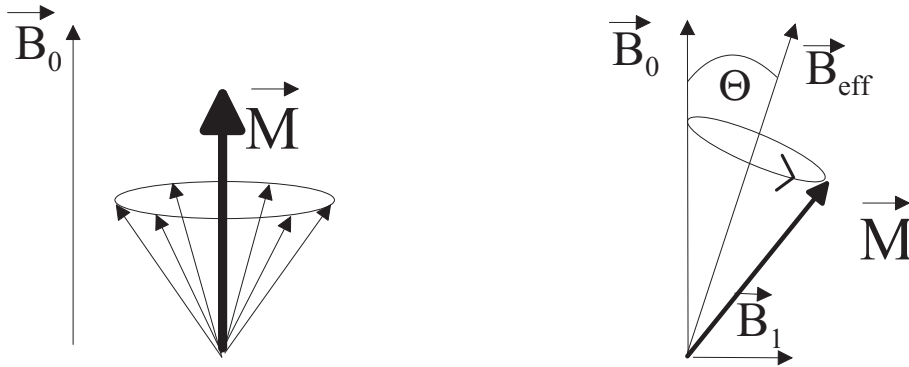
Ist die Magnetisierung im Gleichgewicht, verschwindet die zeitliche Ableitung und daraus folgt nach Gl.2.5, dass die Magnetisierung im Laborsystem parallel zum äußeren Magnetfeld  $B_0$  stehen muss. Zur Vereinfachung der Betrachtung dieser Rotation führt man eine Transformation in ein Koordinatensystem durch, welches sich mit der Magnetisierung mitdreht. Die Winkelgeschwindigkeit des Koordinatensystems sei beliebig und wird mit  $\omega$  bezeichnet. Mit der Transformation:

$$\frac{d\vec{A}}{dt} = \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \vec{\omega} \times \vec{A} \quad (2.6)$$

folgt für die Magnetisierung:

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma \vec{M} \times \left( \vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \quad (2.7)$$

Legt man nun zusätzlich noch ein Wechselfeld senkrecht zum  $B_0$ -Feld an, ergibt sich ein neues effektives Magnetfeld  $B_{eff}$ :



**Abbildung 2.1:** links: Gleichgewichtsmagnetisierung, rechts: effektive Magnetisierung bei zusätzlich angelegtem Wechselfeld

$$B_{eff} = B_0 e_z + B_1 e_{k'} \quad (2.8)$$

und aus Gl.(2.8) erhält man:

$$|B_{eff}| = \sqrt{\left(B_0 + \frac{\omega}{\gamma}\right)^2 + B_1^2} = -\frac{a}{\gamma} \quad \text{mit} \quad a = -\sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2} \frac{\gamma}{|\gamma|} \quad (2.9)$$

wobei  $\omega_0 = \gamma B_0$  und  $\omega_1 = \gamma B_1$  ist. Aus diesen Relationen lässt sich nun der Winkel  $\Theta$  zwischen dem  $B_{eff}$  und dem  $B_0$  bestimmen:

$$\tan \Theta = \frac{\omega_1}{\omega_0 - \omega} \quad \sin \Theta = \frac{\omega_1}{a} \quad \cos \Theta = \frac{\omega_0 - \omega}{a} \quad (2.10)$$

Im rotierenden Koordinatensystem führt die Magnetisierung eine Präzessionsbewegung um das effektive Magnetfeld mit der Winkelgeschwindigkeit  $a$  durch. Im Laborsystem ist die Bewegung eine Kombination aus Präzession um  $B_{eff}$  und einer Drehung um  $B_0$  mit der Geschwindigkeit  $\omega$ . Steht die Magnetisierung zum Zeitpunkt  $t_0 = 0$  parallel zu  $B_0$  kann der Winkel  $\alpha$  zwischen Magnetisierung und  $B_0$  zu einem beliebigen Zeitpunkt  $t$  bestimmt werden durch[AM61]:

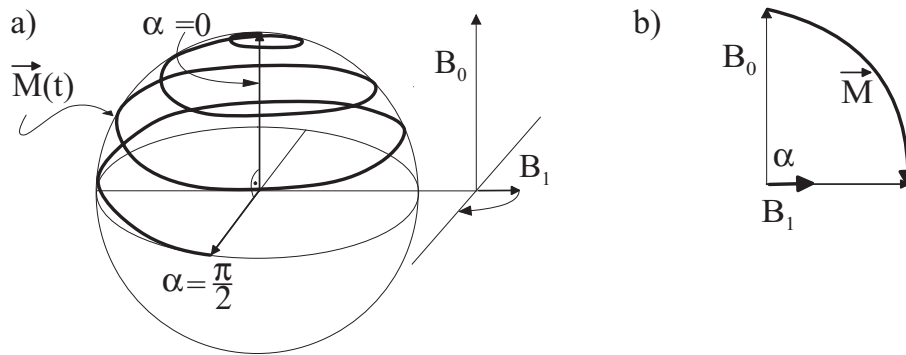
$$\cos \alpha = \cos^2 \Theta + \sin^2 \Theta \cos at = 1 - 2 \sin^2 \Theta \sin^2 \frac{at}{2} \quad (2.11)$$

Aus den Gleichungen 2.9 und 2.10 geht hervor, dass der Winkel durch das zusätzliche  $B_1$ -Feld vernachlässigbar ist, wenn  $B_1$  wesentlich kleiner als  $B_0$  ist. Dies ist in der Praxis fast immer der Fall. Wählt man jedoch die Winkelgeschwindigkeit des rotierenden Systems gleich der Larmorfrequenz, kommt es zu einer Resonanz und der Winkel wird von der Dauer bestimmt, die  $B_1$  anliegt, auch wenn  $B_1 \ll B_0$  gilt. Wird demnach ein rotierendes Magnetfeld mit einer Winkelgeschwindigkeit  $\omega = \omega_0$  für eine Zeit  $t_{\frac{\pi}{2}}$  angelegt, so dass  $\alpha = 90^\circ$  beträgt, liegt die Magnetisierung im sich mitdrehenden Koordinatensystem parallel zu  $B_1$  (siehe Abb.2.2). Das heißt, im Laborsystem dreht sich die Magnetisierung, nachdem das Wechselfeld (HF-Puls) eingestrahlt wurde, in der zu  $B_0$  senkrechten Ebene und rotiert nach Abschalten des HF-Pulses mit der Larmorfrequenz  $\omega_0$ . Quantenmechanisch bedeutet eine resultierende Gesamtmagnetisierung senkrecht zu  $B_0$  für Spin  $\frac{1}{2}$ -Teilchen, dass beide Zustände gleich besetzt sind und dass alle kernmagnetischen Dipole, die zur Magnetisierung beitragen, in Phase sind.

Diese Ordnung im Kernspinensemble geht über Energieabgabe an die Umgebung verloren und das System kehrt ins Gleichgewicht zurück. Diesen Prozess nennt man Relaxation. Die Relaxation des Systems hängt stark von der Art und der Stärke der Wechselwirkung im Material ab und enthält somit Informationen über die Wechselwirkungen der einzelnen Atome und Moleküle. Im nächsten Kapitel werden die entscheidenden Parameter und wichtigsten Relaxationsprozesse vorgestellt.

## 2.3 Relaxationsprozesse

Wie bereits erwähnt, werden zwei Parameter der Kerne durch das Einstrahlen eines HF-Pulses beeinflusst. Zum einen wird die Orientierung, die das Besetzungsverhältnis der Spinzustände widerspiegelt verändert, und zum anderen wird die Phasenbeziehung der Spins untereinander beeinflusst. Beide unterliegen eigenen Wechselwirkungen und haben demnach auch eine jeweils eigene Charakteristik. Zur Untersuchung dieser Größen wird bei der Gesamtmagnetisierung unterschieden zwischen dem Anteil, der in Richtung des



**Abbildung 2.2:** links: Verlauf der Magnetisierung während einem resonantem Hochfrequenzpuls im Laborsystem. rechts: Verlauf im mit der Lamorfrequenz rotierendem System

konstanten Magnetfeldes<sup>2</sup>  $B_0$  liegt (Längsmagnetisierung  $M_z$ ) und dem Anteil, der in der zum Feld senkrechten Ebene (Quermagnetisierung) liegt.

### 2.3.1 Längsmagnetisierung

Im Gleichgewichtszustand  $\vec{M}_z = M_0$  wird die Längsmagnetisierung durch das Verhältnis aus Gl.2.3 bestimmt. Wird nun über einen HF-Puls die Magnetisierung in die xy-Ebene gedreht, ist  $M_z = 0$ , d.h. das Besetzungsverhältnis ist ausgeglichen. Über Energieabgabe durch Wechselwirkungen mit der Umgebung kehrt das System in seinen Gleichgewichtszustand zurück und lässt sich nach [BH46] mit

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{(M_0 - M_z)}{T_1} \quad (2.12)$$

beschreiben. Diesen Vorgang bezeichnet man als Spin-Gitter-Relaxation oder, wie Bloch eingeführt hat, als longitudinale Relaxation. Die für diesen Prozess charakteristische Zeit  $T_1$  wird von den Wahrscheinlichkeiten aller Wechselwirkungen mit der Umgebung bestimmt. Die dominierenden Prozesse hierbei sind:

**Dipol-Wechselwirkung**  $T_1^{dip}$ : Dipole erzeugen ein magnetisches Feld, welches mit anderen Dipolen wechselwirken kann. Abhängig von der Stärke des magnetischen Moments und dem Abstand ergibt sich eine Wechselwirkungsrate, mit der Energie abgegeben werden kann. Damit kommt es zur Relaxation. Abgesehen von der Energieabgabe kommt es auch zu ortsabhängigen Magnetfeldänderungen, die sich auf die Quermagnetisierung auswirken, aber nicht auf die Längsmagnetisierung (siehe dazu 2.3.2)

<sup>2</sup>im Folgenden immer die z-Richtung genannt

**Quadrupol-Wechselwirkung**  $T_1^{quad}$  : Ist der Kernspin  $I > \frac{1}{2}$ , so ist ein Quadrupolmoment vorhanden und damit die Möglichkeit mit einem elektrischen Feldgradienten (EFG) wechselzuwirken. Dadurch, dass sich ein Quadrupol durch einen EFG bewegt, erfährt er ein Wechselfeld, wodurch Übergänge angeregt werden, bei denen Energie abgegeben werden kann. Die Folge davon ist ein Rückgang ins Gleichgewicht und damit ein Beitrag zur longitudinalen Relaxation. Eine weitere mögliche Wechselwirkung entsteht, wenn durch das konstante Magnetfeld die Quadrupolaufspaltung so aufgefächert wird, dass die Energieniveaus der Dipolaufspaltung damit überlappen und ein Austausch untereinander stattfindet. In einem solchen Fall spricht man von 'Cross-Relaxation'.

**paramagnetische Relaxation**  $T_1^{para}$  [OH53]: Die paramagnetische Relaxation wird durch paramagnetische Verunreinigungen hervorgerufen. Das magnetische Moment eines ungepaarten<sup>3</sup> Elektrons ist rund 1000 mal größer als das eines Protons. Befindet sich ein solches ungepaartes Elektron in der Nähe des als Sonde verwendeten Atomkerns, kommt es zur Wechselwirkung, wodurch die Energie aus dem Spinensemble entweicht. Schon paramagnetische Verunreinigungen im Bereich von wenigen ppm reichen aus, um die Relaxation stark zu beschleunigen. Der Grund dafür liegt nicht an der Reichweite der Störung, sondern darin, dass in kurzer Zeit viele Spinzustände an dieser Verunreinigung vorbei diffundieren. In Flüssigkeiten lässt sich das über die Beweglichkeit der einzelnen Teilchen erklären (z.B.  $D_{H_2O} = 2,5 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{s}$ ). Der entsprechende Vorgang im Festkörper ist die Spindiffusion. Bei der Spindiffusion tauscht ein Kern mit einem anderen seine Spininformationen, ohne dabei seine Position zu ändern. So kann sich eine Störung, trotz geringer Reichweite, in der gesamten Probe verteilen und so Einfluss auf die Gesamtmagnetisierung nehmen.

**elektrische Relaxation**  $T_1^e$  : Bei elektrisch leitenden Materialien kommt es zur Wechselwirkung mit den Leitungselektronen. Zur Beschreibung wird den Leitungselektronen eine paramagnetische Suszeptibilität zugeordnet. Die Anzahl der Elektronen und die mittlere Verweildauer pro Atom wird über die Fermienergie bestimmt. Daraus ergibt sich eine Wechselwirkungsrate, mit der Energie an die Umgebung abgegeben wird. Die elektrische Relaxationsrate  $\Gamma_1^e = \frac{1}{T_1^e}$  ist proportional zur Temperatur (Korringa Relation) und zum Quadrat der elektronischen Zustandsdichte.

**anormale Relaxation**  $T_1^x$  : Hiermit werden Effekte durch so genannte anormale Relaxationen einbezogen. Diese treten nur bei hohen Temperaturen auf und sind damit für die folgenden Betrachtungen irrelevant.

**elektromagnetische Abstrahlung** : Dadurch, dass das Kernspinensemble elektromagnetische Felder abstrahlt wird Energie aus der Probe abgegeben, was zu Relaxation beiträgt (Strahlungsdämpfung).

Dadurch, dass die eben beschriebenen Prozesse voneinander unabhängig sind, kann man die einzelnen Relaxationsprozesse zu einer Gesamtrelaxation zusammenfassen. Dies ist

---

<sup>3</sup> ungradzahlige Anzahl an Elektronen in der äußersten Schale

gleichbedeutend mit dem Aufsummieren der reziproken Relaxationszeiten, den Relaxationsraten ( $\Gamma_i = \frac{1}{T_i}$ ), woraus sich ergibt:

$$\Gamma_1 = \Gamma_1^{dip} + \Gamma_1^{quad} + \Gamma_1^{para} + \Gamma_1^{cross} + \Gamma_1^e + \Gamma_1^x \quad (2.13)$$

Mit dieser Gesamtrelaxationrate kann Gl. 2.12 gelöst werden und man erhält für den zeitlichen Verlauf der longitudinalen Magnetisierung nach einem  $\frac{\pi}{2}$ -Puls:

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) = M_0(1 - e^{-t\Gamma_1}) \quad (2.14)$$

In Gleichung 2.14 sind die dominierenden Prozesse verarbeitet, über die das System in den Gleichgewichtszustand zurückkehrt. Bei allen diesen Prozessen wird Energie an die Umgebung abgegeben.

### 2.3.2 Quermagnetisierung

Wechselwirkungen, welche die Energie im System weitestgehend konstant lassen, bestimmen das zeitliche Verhalten der Quermagnetisierung. Im Unterschied zur Längsmagnetisierung spielt bei der Quermagnetisierung nicht nur das Besetzungsverhältnis eine Rolle, sondern auch die Phasenlage der einzelnen Spins zueinander. Alle Kerne, die mit dem HF-Puls in Wechselwirkung standen, haben nach dem Puls die gleiche Phase, so dass eine Magnetisierung in der Ebene senkrecht zu  $B_0$  entsteht.

In dem Moment, wo der Puls abgeschaltet wird, zerfällt diese Phasenkohärenz mit einer charakteristischen Zeit ( $T_2'$ ). Dieser Vorgang nennt sich Querrelaxation und kann analog zur Längsmagnetisierung für die beiden zu  $B_0$  senkrechten Komponenten beschrieben werden durch [BH46]:

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{1}{T_2'}(M_x) \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{1}{T_2'}(M_y) \quad (2.15)$$

Die für die Dephasierung bzw. Relaxation charakteristische Zeit  $T_2'$  setzt sich aus den Wechselwirkungen der Kerne untereinander, der Beweglichkeit der einzelnen Kerne in der Probe und der Homogenität des  $B_0$ -Feldes zusammen.

### Spin-Spin-Wechselwirkung

Unter der Voraussetzung, dass keine magnetischen Verunreinigungen vorhanden sind und das  $B_0$ -Feld absolut homogen ist, führt nur der Abstand zu anderen Dipolen zu einer individuellen Feldänderung. Diese Änderungen haben einen zu  $B_0$  parallelen (bzw. antiparallelen) Anteil und einen in der xy-Ebene rotierenden Anteil. Der Anteil, welcher entlang

der z-Achse liegt, bewirkt eine Veränderung der Rotationsgeschwindigkeit und der rotierende Anteil steht wie das  $B_1$ -Feld für Übergänge zur Verfügung. Beide Anteile führen zu einem Auseinanderlaufen und damit zum Verschwinden der Quermagnetisierung bzw. zu einer transversalen Relaxation.

Ein weiterer Prozess, der zum Verschwinden der Quermagnetisierung beiträgt, ist der Spin-Flip. Hierbei tauschen zwei Spins ihre Spininformation aus, ohne dass dabei Energie aus dem System abgegeben wird. Dieser Prozess kostet Zeit und erzeugt auf diese Weise eine Phase zum Rest des Spinensembles. Dies ist ein rein entropischer Prozess, der nicht reversibel ist ( $T_2^{hom}$ ). Daran wird deutlich, dass es auch bei idealisierten Bedingungen zu einem Zerfall der Querrelaxation in Abhängigkeit von der Anzahl der Kerne kommt. Es sei noch ergänzt, dass diese untere Grenze für die Relaxationsrate in dem verwendeten Aufbau nie erreicht wurde. Die gemessene Relaxationsrate wird hier im Wesentlichen von der Homogenität des konstanten Magnetfeldes bestimmt. Die Empfindlichkeit der Elektronik bestimmt das Signal/Rausch-Verhältnis, welches die Auflösung des Spektrometers mitbestimmt.

### Einfluss der Feldinhomogenitäten auf die Querrelaxation

Die gerade beschriebenen Prozesse liefern eine untere Grenze für die Relaxationsrate. In der Realität ist kein Magnetfeld absolut homogen. Diese Tatsache führt zu einer weiteren Erhöhung der Relaxation. Durch Inhomogenitäten im konstanten Magnetfeld  $B_0$  wird jedem Raumpunkt eine eigene Rotationsgeschwindigkeit zugeordnet, z.B. variiert bei einer Feldvariation von 5-15mG über die Probe die Resonanzfrequenz um 20-60Hz. Auf den Drehwinkel durch einen  $90^\circ$ -Puls hat das aufgrund der spektralen Breite dieses kurzen Pulses keine Auswirkung. Das heißt, dass der Drehwinkel und die Phase im Moment des Abschaltens des Pulses für alle magnetischen Momente gleich sind. Ab diesem Moment wird die Phase der Spins zueinander ausschließlich durch die Unterschiede in den Frequenzen bestimmt, was zur Folge hat, dass die Quermagnetisierung verschwindet. Je stärker der Magnetfeldgradient in der Probe ist, desto schneller zerfällt die Magnetisierung ( $T_2^{inhom}$ ). Diesem Prozess wirkt jede Form von Positionsänderung der Kerne entgegen, da hierdurch über die Feldvariationen gemittelt wird.

Gerade bei Flüssigkeiten wird durch Diffusion ein großes Raumgebiet durchwandert und dadurch eine Mittelung über die verschiedenen Feldstärken in diesem Volumen erreicht. In Festkörpern sind die Kerne nicht so beweglich wie in Flüssigkeiten, aber auch hier misst man eine langsamere Relaxation, als die durch die Inhomogenitäten erwartete. Dies liegt an der bereits beschriebenen Spindiffusion. Man kann dies auch makroskopisch durch Rotieren der Probe erzeugen. Auf diese Weise erfahren die Kerne die verschiedenen Felder, wodurch sich die Effekte mitteln. Diese Vorgänge fasst man unter dem Begriff 'motional narrowing'<sup>4</sup> zusammen.

---

<sup>4</sup>Der Begriff stammt daher, dass die Verlangsamung der Relaxation zu einem längeren Signal und damit zu einer schmaleren Verteilung im Frequenzraum führt.



## Korrelationszeit

An dieser Stelle sei noch der Einfluss der Korrelationszeit auf die Relaxation erwähnt. Mit der Korrelationszeit wird die mittlere Zeit beschrieben, die zwischen zwei Stößen eines Kerns mit einem anderen vergeht. Liegt die Häufigkeit im Bereich der Resonanzfrequenz, führt dies zu einer erhöhten Relaxation, weil die dadurch erzeugten Wechselfelder die Wahrscheinlichkeit für Übergänge erhöhen ( $T_2^{korr}$ ).

Analog zur longitudinalen Relaxation kann bei der transversalen Relaxation die charakteristische 'Zerfallszeit'  $T_2'$  durch die Summe der einzelnen Wechselwirkungsraten dargestellt werden:

$$\Gamma_2' = \Gamma_2^{hom} + \Gamma_2^{inhom} + \Gamma_2^{Korr} \quad (2.16)$$

Zur Beschreibung des zeitlichen Verhaltens der Magnetisierung in der xy-Ebene müssen beide Prozesse (Längs- und Querrelaxation) überlagert werden, denn durch die Querrelaxation verschwindet die Magnetisierung senkrecht zu  $B_0$  und gleichzeitig stellt sich das Gleichgewicht wieder ein, wodurch die Magnetisierung in  $B_0$ -Richtung aufgebaut wird. Man erhält damit eine den Zerfall der Magnetisierung in der xy-Ebene charakterisierende Größe  $T_2^*$ , die sich wie folgt zusammensetzt [FA70]:

$$\frac{1}{T_2^*} \cong \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2'} \quad (2.17)$$



# 3 Messmethodik und Interpretation der Messwerte

Die vorangegangenen Betrachtungen liefern eine physikalische Vorstellung der Prozesse und Zusammenhänge, die nach dem Einfluss eines HF-Pulses stattfinden. Im Folgenden wird der Zusammenhang der charakteristischen Größen mit den experimentell gewonnenen Daten vorgestellt.

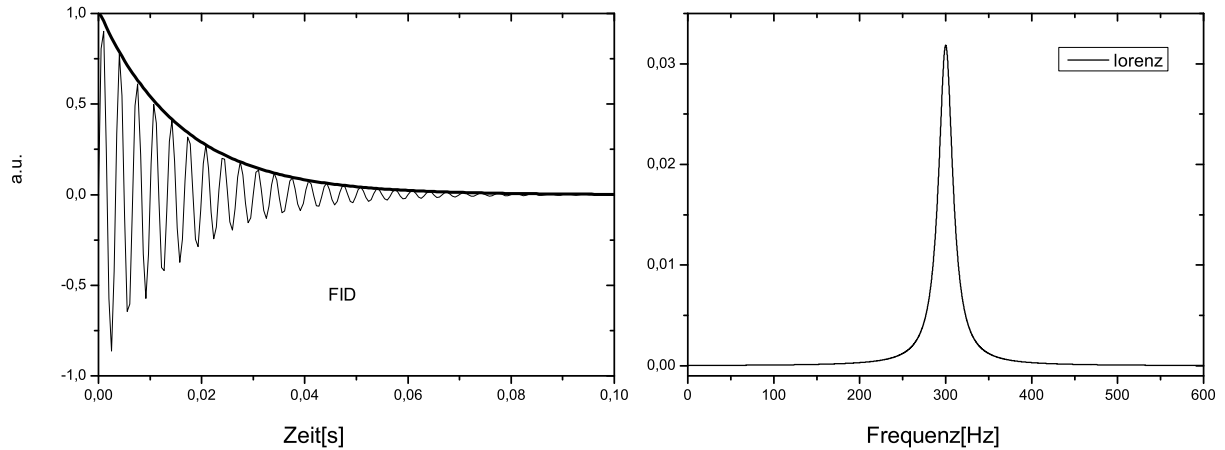
## 3.1 Free Induction Decay

Wie in Kapitel 2.2 diskutiert wurde, kann durch einen HF-Puls mit passender Amplitude ( $\gamma B_1 = \omega_1$ ) und Länge ( $\alpha = 90^\circ$ ) eine in der  $xy$ -Ebene rotierende Magnetisierung erzeugt werden. Diese rotierende Magnetisierung induziert in einem Schwingkreis eine Wechselspannung mit der Larmorfrequenz. Hierbei ist die induzierte Spannung proportional zur Magnetisierung. Man erhält eine mit  $\omega_0$  oszillierende, abfallende Schwingung (siehe Abb. 3.1), den sogenannten FID (Free Induction Decay). Die charakteristische Zeit, nach der die Amplitude des Signals auf ein  $\frac{1}{e}$  abgefallen ist, kann direkt aus der Zeitreihe abgelesen werden oder mit der spektralen Breite des fouriertransformierten Signals identifiziert werden. Da die NMR eine frequenzsensitive Messmethode ist, bietet die Frequenzanalyse einen direkteren Zugang zu den physikalischen Größen. Aus diesem Grund werden im Folgenden immer die Frequenzspektren betrachtet und nicht die aufgezeichneten Zeitreihen. Die analytische Form im Frequenzraum wird von den Relaxationsprozessen und der Feldhomogenität bestimmt. Die im Zeitraum exponentiell abfallende Schwingung (gedämpfter Oszillator) lässt sich im Frequenzraum durch eine Lorenzverteilung [HN50] beschreiben. In Abb. 3.1 ist ein simulierter FID und das dazugehörige Frequenzspektrum dargestellt. Mit der Lorenzverteilung als Beschreibung für das Frequenzspektrum, ergibt sich für den Zusammenhang zwischen der charakteristischen Zerfallszeit  $T_2^*$  und der spektralen Breite (FWHM)<sup>1</sup>:

$$\frac{2}{T_2^*} = \delta\omega \tag{3.1}$$

---

<sup>1</sup>Full Width Half Maximum



**Abbildung 3.1:** Links ist eine simulierte Zeitreihe eines FIDs mit dem exponentiellen Abfall dargestellt und rechts ist das zur Zeitreihe gehörende Frequenzspektrum aufgetragen.

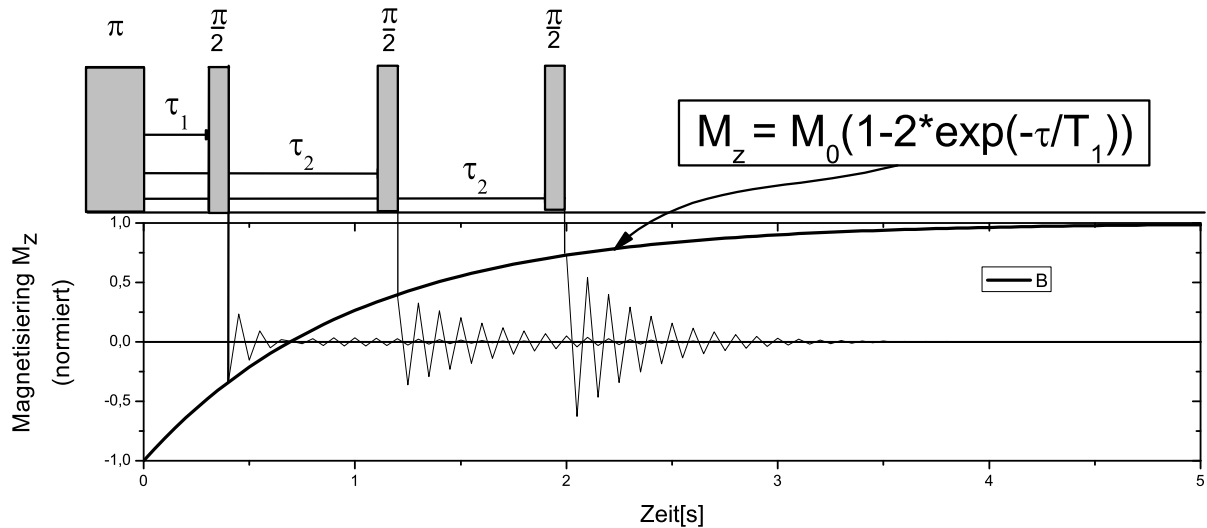
Zur qualitativen Betrachtung einer Kernsorte in seiner Umgebung reicht die Frequenzzerlegung des FIDs aus. Hieraus erhält man durch Integration über die Frequenzen Informationen über die Anzahl der Kerne im untersuchten Probenvolumen. Der Schwerpunkt bzw. die Resonanzfrequenz der Frequenzverteilung gibt Aufschluss über die magnetischen Eigenschaften der Umgebung und die Breite liefert ein Maß für die Wechselwirkungen mit seiner Umgebung.

Möchte man eine genauere Vorstellung über die Art der Wechselwirkung bekommen, ist der FID nicht ausreichend. Detailliertere Informationen erhält man durch geschickt gewählte Pulsfolgen. Für nahezu alle Fragesstellungen existiert eine passende Pulsfolge, so dass hier nur auf die im Weiteren verwendeten Pulsfolgen kurz eingegangen wird.

## 3.2 'Inversion recovery'-Sequenz

Zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxation (Längsrelaxation) kann die sogenannte Inversion recovery Sequenz verwendet werden. Hierbei wird mit einem ersten HF-Puls die Magnetisierung statt wie bisher um  $90^\circ$  jetzt um  $180^\circ$  gedreht. Dies erreicht man, indem man den Puls mit gleicher Amplitude doppelt so lange auf die Probe einwirken lässt ( $\pi$ -Puls). Das invertierte Besetzungsverhältnis beginnt nach Abschalten des Pulses gemäß seiner Längsrelaxationsrate ins Gleichgewicht zurückzukehren.

Nach einer Zeit  $\tau$  (siehe Abb. 3.2) wird ein  $\frac{\pi}{2}$ -Puls eingestrahlt und damit die noch bestehende Magnetisierung in die xy-Ebene gedreht. Die Anfangsamplitude des daraufhin gemessenen FIDs entspricht der noch in der Probe vorhandenen Magnetisierung. Führt man diese Messungen für verschiedene Zeiten  $\tau$  durch, kann an die verschiedenen Amplituden die Lösung der Differentialgleichung 2.12 angepasst werden und man erhält daraus



**Abbildung 3.2:** Dargestellt ist oben die HF-Pulsfolge einer Inversion-Recovery-Sequenz mit verschiedenen Wartezeiten  $\tau_i$  bis zur Abfrage durch den  $90^\circ$ -Puls und unten der Verlauf der Längsmagnetisierung mit den zu erwartenden FIDs

die Längsrelaxation  $T_1$ . Es sei noch angemerkt, dass sich bei der Verwendung eines  $180^\circ$ -Pulses statt eines  $90^\circ$ -Pulses die Anfangsbedingungen ändern und die Lösung von Gl. 2.12 somit

$$M_z(t) = M_0(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (3.2)$$

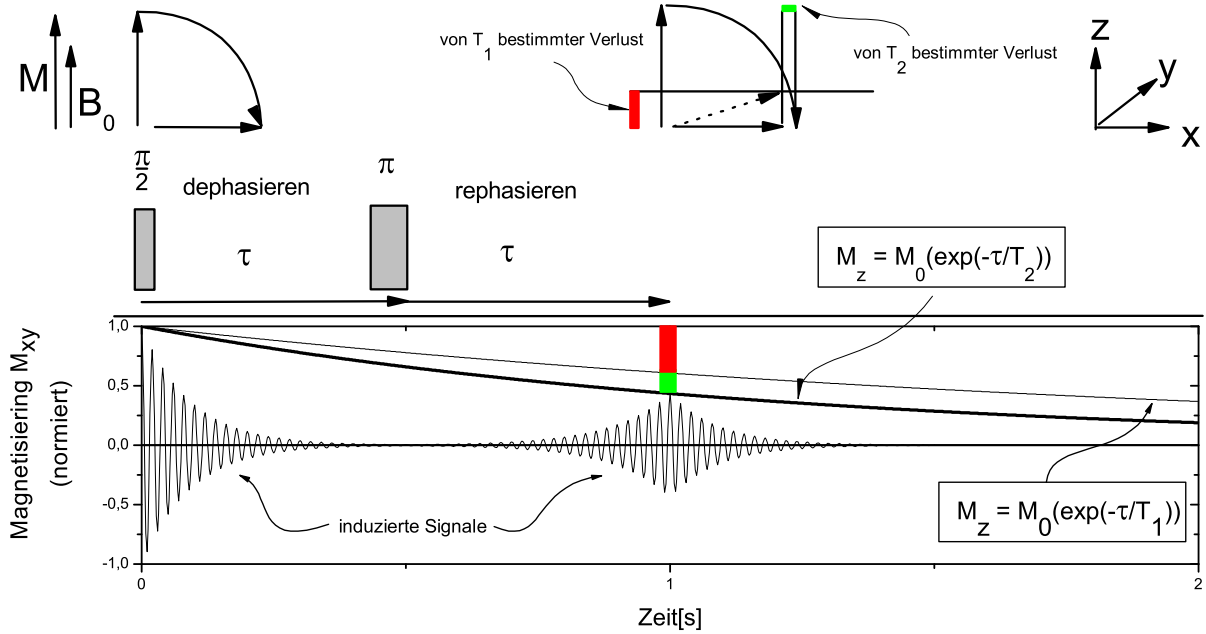
ist. Abb. 3.2 veranschaulicht das.

### 3.3 Hahn-Echo

Möchte man die Wechselwirkung der Kerne untereinander untersuchen, so bestimmt man die  $T_2$ -Zeit. Dazu benutzt man das sogenannte Hahn-Echo [HN50]. Bei dieser Messmethode wird die Magnetisierung mit einem  $90^\circ$ -Puls in die  $xy$ -Ebene gedreht, wo das Spinensemble dephasiert. Wie bereits beschrieben wird die Dephasierungsgeschwindigkeit zum einen durch die Feldinhomogenitäten und zum anderen durch die Spin-Spin-Wechselwirkung bestimmt. Gibt man nach einer Zeit  $\tau$  einen Inversions-Puls ( $\pi$ -Puls) und dreht damit die Polarisation aller Spins um, hat das zur Folge, dass der Anteil, der durch die Feldinhomogenitäten auseinander gelaufen ist, nun durch die Polarisationsumkehr wieder zusammen läuft. Nach einer Zeit  $2\tau$  ist das Ensemble wieder in Phase und es kann eine resultierende Magnetisierung gemessen werden (das sogenannte 'Echo'). Diese ist zum einen durch die Längsrelaxation und zum anderen durch die Spin-Spin-Wechselwirkung reduziert. Ist  $T_1$  bekannt, kann aus Messungen mit unterschiedlichen Wartezeiten  $\tau$  die Spin-Spin-Relaxationsrate bestimmt werden.

Voraussetzung für die vorangegangene Betrachtung ist, dass die Kerne während der Zeit

### 3 Messmethodik und Interpretation der Messwerte



**Abbildung 3.3:** Oben ist das Verhalten der Magnetisierung unter dem Einfluss der darunter gezeichneten HF-Pulse dargestellt. Unten sind zum einen die zu erwartenden Messsignale aufgetragen und zum anderen der zeitliche Verlauf der Gesamtmagnetisierung bedingt durch die Längsrelaxation und Querrelaxation.

$2\tau$  ein konstantes Magnetfeld erfahren. Dies ist nicht der Fall, wenn sich das Feld zeitlich ändert oder der betrachtete Kern sich an einen anderen Ort mit einem anderen Feld bewegt. In beiden Fällen unterscheidet sich die Dephasierung von der Rephasierung und als Folge ist das Echo um einen Anteil reduziert. Ob sich das Feld zeitlich ändert oder der Kern bewegt, ist mathematisch identisch und fließt wie folgt in  $T_2^*$  ein [FA70][HN50]:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2'} + (\gamma G)^2 D \tau^2 \quad (3.3)$$

- G: Magnetfeldgradient normiert auf die Probenlänge
- D: Diffusionskonstante des Nuklids in der Probe

Mit Hilfe der beschriebenen Pulsfolgen lassen sich die vorher skizzierten charakteristischen Größen theoretisch bestimmen und damit Aussagen über die Kerne und ihre Umgebung machen.

Im Experiment müssen einige Anforderungen an die Probe erfüllt sein, damit die beschriebenen Methoden experimentell zu auswertbaren Ergebnissen führen:

- Die Anzahl der polarisierten Protonen muss einen Wert von mindestens  $10^{13}$  betragen, damit eine resultierende Magnetisierung bei 10MHz messbar ist. Da sich bei Raumtemperatur nach der Boltzmann-Verteilung ein Polarisationsgrad von  $10^{-6}$  ergibt, müssen sich  $10^{18}$  Protonen in der Probe befinden.
- Die hochfrequenten Signale müssen in die Probe eindringen können, damit die Kerne manipuliert werden können. Darüber hinaus muss die hochfrequente Antwort aus der Probe bis in die Aufnahmespule gelangen können. Das bedeutet für das Material, dass es die Hochfrequenz nicht zu stark dämpfen darf.
- Die magnetischen Eigenschaften der Probe dürfen nicht so stark sein, dass die Relaxation so schnell geht, dass weniger als eine Schwingung im gemessenen Signal ist, da sonst eine Frequenzanalyse nicht mehr möglich ist.

Diese Anforderungen werden insbesondere vom Wasserstoff in den meisten organischen Stoffen schon bei sehr geringen Mengen erfüllt, wodurch sich die NMR schnell zu einem wichtigen zerstörungsfreien Untersuchungs- und Analysewerkzeug in der Medizin, Biologie und Chemie entwickelt hat.

## 3.4 Wasserstoff in Metallen

Wasserstoff ist nicht nur in der organischen Chemie von großem Interesse. Das Verhalten von Wasserstoff in Metallen ist ebenfalls Gegenstand der Forschung, da sich Eigenschaften der Materialien schon durch Anwesenheit sehr kleiner Wasserstoffkonzentrationen stark ändern können. Ein Beispiel hierfür ist die Wasserstoffversprödung, die starken Einfluss auf die Festigkeit von Stählen und damit auf die Haltbarkeit von Werkstücken hat.

Bekanntere Methoden zur Untersuchung von H-Konzentrationen sind auf mikroskopischer Skala:

- mechanische und magnetische Relaxationen
- Neutronenbeugung
- Sondenmethoden wie Positronenmessungen,  $\mu$ -SR, PAC und Mößbauereffekt

Ein weiteres Feld an Untersuchungsmöglichkeiten könnte durch die NMR hinzukommen. Aussagen über die Position im Gitter, Art und Stärke der Bindungen sowie Aussagen über das Diffusionsverhalten wären möglich. Dies funktioniert an Metallen wie z.B. Pd, Ni, Nb oder Ta. Gerade die technisch relevanten Metalle haben jedoch eine sehr geringe Löslichkeit für Wasserstoff und sie sind zusätzlich noch „per definitionem“ leitfähig. Damit dämpfen sie sehr stark Hochfrequenzfelder, wodurch in diesem Fall mit der beschriebenen

### 3 Messmethodik und Interpretation der Messwerte

Standard-NMR nicht gearbeitet werden kann.

Dass Hochfrequenzfelder in Metallen stark gedämpft werden, liegt daran, dass durch die Wechselfelder im Material Wirbelströme erzeugt werden, welche das Material aufwärmen. Auf diese Weise wird dem HF-Feld die Energie entzogen. Die Tiefe, bei der die Amplitude des eingestrahnten Feldes auf  $\frac{1}{e}$  abgefallen ist, nennt man 'Skintiefe  $\delta$ '. Sie lässt sich berechnen mit [JN83]:

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi\mu\mu_0\omega}} \quad (3.4)$$

$\rho$ : spezifischer Widerstand,  $\mu$ : Permeabilität,  $\mu_0$ : magnetische Feldkonstante

$\omega$ : Kreisfrequenz

Die Problematik, die sich aus der begrenzten Skintiefe (Gl. 3.4) ergibt, lässt sich durch die Verwendung von sehr dünnen Proben beheben, da hier die Abschwächung der eingestrahnten HF über das verwendete Probenvolumen vernachlässigbar ist. Bei den hier verwendeten Feldern von 0,5 bis 1,5 Tesla ( $\Rightarrow$  21-63MHz) und Wolfram als Material liegt die Skintiefe zwischen 5 und 25 $\mu$ m. Damit stellt die Skintiefe bei Verwendung von 25 $\mu$ m Wolframfolien kein Problem mehr dar.

Ungleich schwieriger lässt sich das Problem der geringen Wasserstoffkonzentration lösen. Eine Möglichkeit wäre die Temperaturabhängigkeit der Boltzmann-Verteilung zu nutzen, indem man bei sehr tiefen Temperaturen misst. Die Löslichkeit für Wasserstoff sinkt jedoch mit der Temperatur, so dass durch Absenken der Temperatur alleine keine NMR-Messungen möglich werden. Ein weiterer Parameter, der Einfluss auf die Polarisation hat, ist die Stärke des Magnetfeldes. Da jedoch mit dem Magnetfeld die Larmorfrequenz steigt und damit die Skintiefe sinkt, kann auch auf diesem Wege keine ausreichende Gesamtmagnetisierung erreicht werden.

Die  $\mu$ -SR liefert hier den Ansatz mit dem sich das Problem lösen lässt. Anstatt polarisierter Myonen werden bereits polarisierte Protonen in die Probe eingebracht. Bei einem Polarisationsgrad von bis zu 80% reichen  $10^{12}$ - $10^{13}$  Protonen in der Probe um ein messbares Signal zu bekommen. Mit diesen in dünnen Folien implantierten hyperpolarisierten<sup>2</sup> Protonen kann nun die beschriebene NMR-Messung durchgeführt werden und aus den Spektren können die materialspezifischen Informationen gewonnen werden.

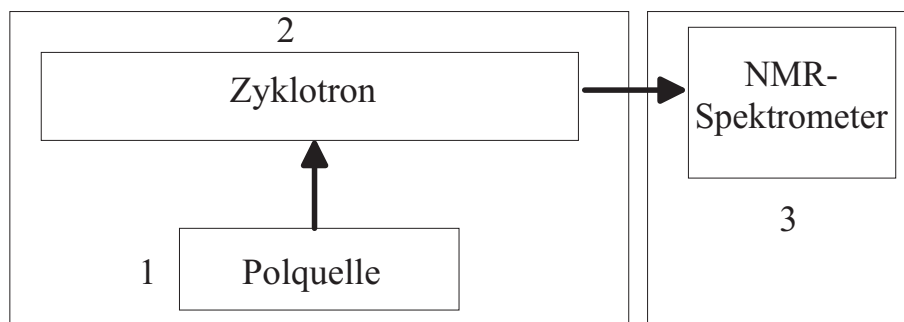
---

<sup>2</sup>Hyperpolarisiert bedeutet einen höheren Polarisationsgrad zu haben als er im Boltzmanngleichgewicht vorliegen würde.



## 4 Aufbau für NMR-Messungen mit hyperpolarisierten Protonen

Der Ablauf der Messungen lässt sich in drei Schritte einteilen (s. Abb. 4.1). Im ersten Schritt werden aus Wasserstoffgas in der so genannten Polquelle (Abb. 4.1) (1)) polarisierte Protonen erzeugt. Im zweiten Schritt werden die polarisierten Protonen mit Hilfe des Bonner Isochron Zyklotron (Abb. 4.1) (2)) auf die gewünschte Energie gebracht und im dritten Schritt werden die polarisierten, beschleunigten Protonen im NMR-Spektrometer (Abb. 4.1)(3)) in eine Probe implantiert und dort vermessen. Im Folgenden wird auf die einzelnen Schritte näher eingegangen.



*Abbildung 4.1:* Grundelemente der NMR-Messungen mit polarisierten Protonen.

### 4.1 Erzeugung eines hyperpolarisierten Protonenstrahls

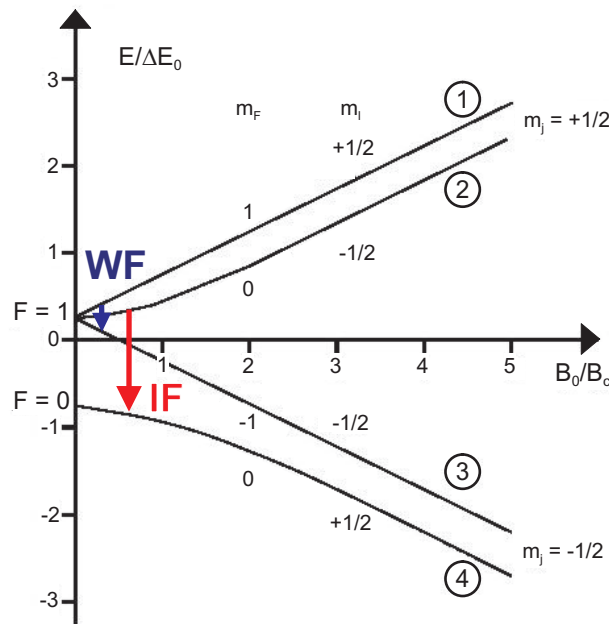
Der Weg vom Wasserstoff in molekularer Form  $H_2$  bis zum polarisierten Proton beginnt im sogenannten Dissoziierer (1) in Abb. 4.3. Hier wird in einem Glasbehälter bei etwa 3-5mbar Wasserstoff über Gasentladungen dissoziiert. Die Gasentladung wird von einer angelegten Hochfrequenz von etwa 80MHz gezündet und aufrechtgehalten. Die Amplitude der Hochfrequenz wird so gewählt, dass die Dissoziation hoch ist, aber der Ionisationsgrad klein. Dies ist optisch über das purpur rote Licht aus den Übergängen der Lyman-Serie gut einzustellen.

Aufgrund eines Druckgradienten zum darüber liegenden Sechspolmagneten werden die Wasserstoffatome sowie verbliebene und rekombinierte Wasserstoffmoleküle in dessen Richtung gezogen. Zur Verkleinerung des Phasenraums beim Eintritt in den Sechspolmagneten

#### 4 Aufbau für NMR-Messungen mit hyperpolarisierten Protonen

wird die Austrittsöffnung des Dissoziierers möglichst klein gehalten und auf 80K gekühlt. Es befinden sich hinter der Öffnung noch zusätzliche Bleche zur Kollimation (so genannte Skimmer) (2).

In einem starken Sechspolmagneten (3) wird die Kraftwirkung von den Elektronenspins dominiert. Entsprechend ihrer Orientierung werden sie entweder auf eine sinusförmige oder eine hyperbolische Bahn gezwungen. Über eine Blende wird die hyperbolische Bahn ausgeschnitten und es findet somit eine Selektion nach der Elektronenspinorientierung statt. Jetzt sind im Breit-Raabi-Diagramm im theoretischen Optimalfall nur noch die Äste 1 und 2 (siehe Abb. 4.2) bevölkert, es gibt also nur noch eine Polarisationsrichtung

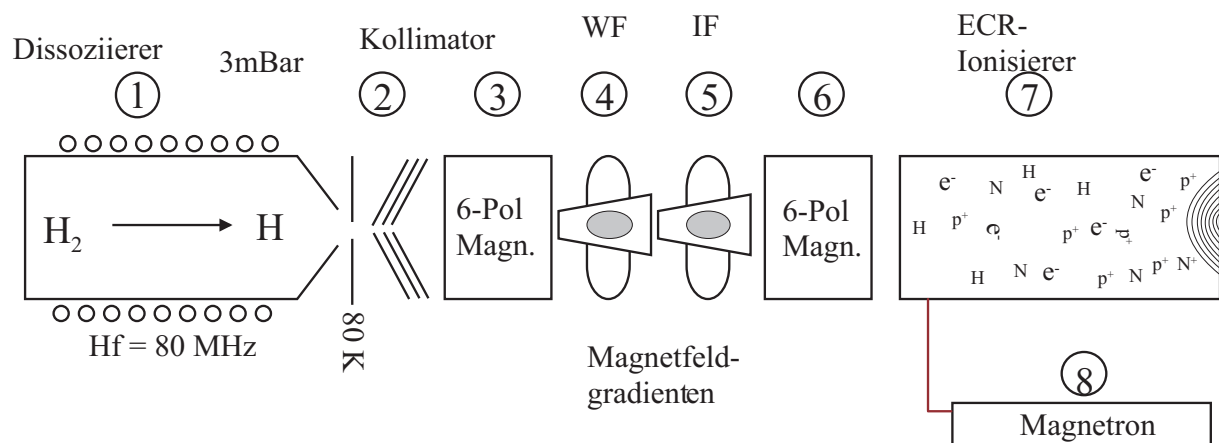


**Abbildung 4.2:** Breit-Rabi-Diagramm [RI36]: Dargestellt ist der Verlauf der Energieniveaus in Abhängigkeit von einem äußeren Magnetfeld. Mit 1 ist der Zustand Elektronen Spin  $I_e = +\frac{1}{2}$ , Protonen Spin  $I_p = +\frac{1}{2}$ , mit 2  $I_e = +\frac{1}{2}$  und  $I_p = -\frac{1}{2}$ , mit 3  $I_e = -\frac{1}{2}$ ,  $I_p = -\frac{1}{2}$  und 4  $I_e = -\frac{1}{2}$  und  $I_p = +\frac{1}{2}$

der Elektronen. Zu diesem Zeitpunkt hat man noch keine Protonenpolarisation. Durch Ausnutzen der Abragam-Winter-Übergänge kann durch Einstrahlen von HF-Feldern gezielt entweder Ast 1 nach 3 (Weak-field 'WF' (4)) oder Ast 2 nach 4 (Intermediat-field 'IF' (5)) verschoben werden und damit eine theoretische Polarisation von 100% erreicht werden. Praktisch findet nie eine komplette Entvölkerung der Zustände 1 bzw. 2 statt. Es findet auch keine 100%ige Selektion nach den Elektronenspins mit dem Sechspolmagneten statt und es befindet sich auch kein reiner Atomstrahl hinter dem Dissoziierer, weshalb eine komplette Polarisation theoretisch bleibt. Aus diesem Grund wird der Atomstrahl danach durch einen weiteren Sechspol (6) erneut bereinigt, bevor im Ionisierer (7) aus dem Atom- ein Protonenstrahl wird. Die Polarisation wird parallel bzw. antiparallel zum Magnetfeld des Zyklotron eingestellt und bleibt bis kurz vor dem Experiment unverändert.

Im so genannten Electron-Cyclotron-Resonance-Ionisierer (ECR-Ionisierer) werden Elektronen unter Anwesenheit eines Magnetfeldes durch Einstrahlen einer Hochfrequenz von 2,4 GHz auf Zyklotronbahnen beschleunigt und damit über Stöße die Wasserstoffatome ionisiert. Als Elektronen-Donator dient eine Stickstoffatmosphäre. Die Hochfrequenz wird über ein Magnetron (8) erzeugt und über Hohlleiter in den Innenraum des ECR-Ionisierers geleitet. Zwischen dem Eingang des Ionisierers und dem Eintritt ins darüber liegende Zyklotron wird eine Gleichspannung von 2kV, das so genannte Strahlpotential, angelegt, wodurch die ionisierten Wasserstoffatome (Protonen) durch den Ionisierer und eine sich anschließende Fokussierung zum Injektor des Zyklotrons gezogen werden. Abgesehen vom Transport durch den Ionisierer hin zum Zyklotron, wird über das Strahlpotential auch die notwendige Anfangsgeschwindigkeit für die weitere Beschleunigung im Zyklotron erreicht. Der Injektor lenkt über elektrostatische Felder im Magnetfeld des Zyklotrons die Protonen auf die erste Bahn im Zyklotron [MK83].

Eine weitere wichtige Funktion des Injektors ist die Massenseparation. Die wesentlich schwereren Stickstoffionen können durch die Felder im Injektor nicht ins Zyklotron gelenkt werden und verschwinden somit aus dem Strahl. Die Polarisation bleibt bei der Beschleunigung erhalten, da die Polarisation parallel bzw. antiparallel zum Magnetfeld steht.



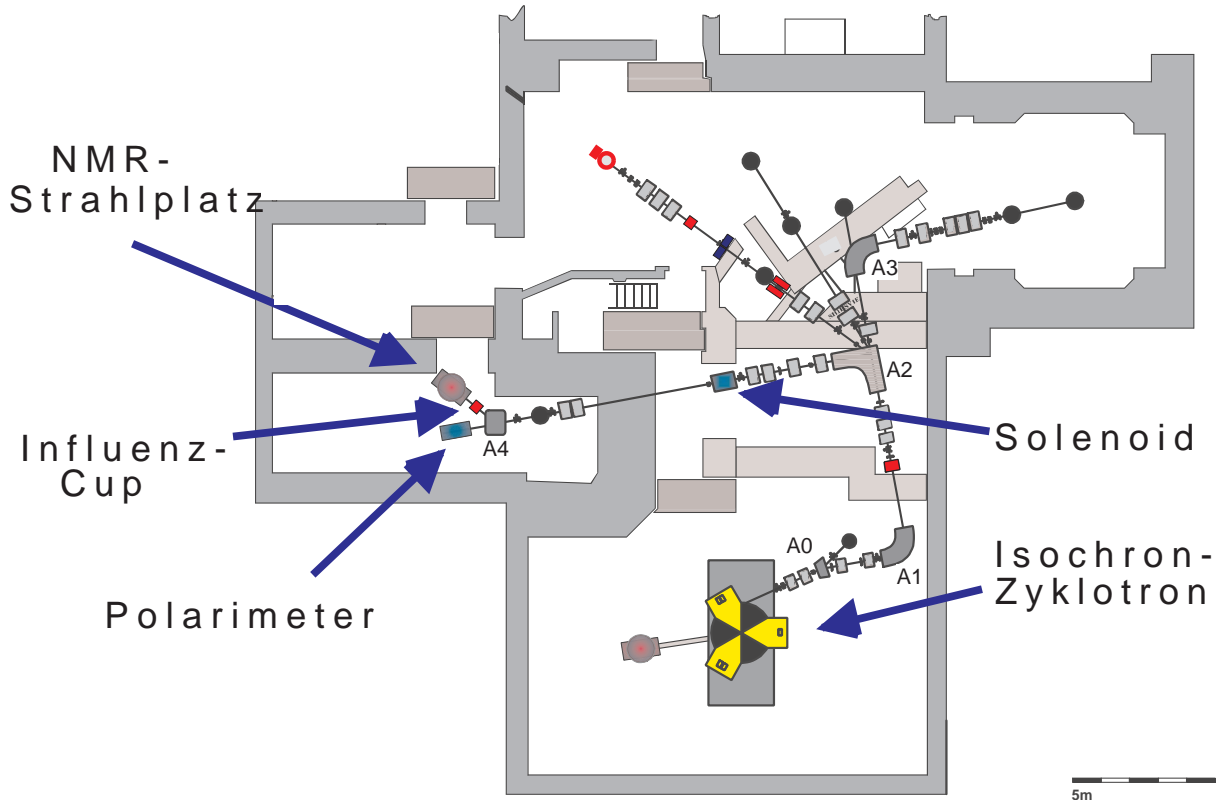
**Abbildung 4.3:** Schematischer Aufbau der Polquelle. Der Aufbau wurde gedreht dargestellt, so dass links dem unteren und rechts dem oberen Teil des realen Aufbaus entspricht.

## 4.2 Das Zyklotron und die Strahlführung

Das Zyklotron in Bonn ist ein isochrones Zyklotron. Seine Resonatoren sind auf einen Frequenzbereich von 20-28MHz ausgelegt, was einer Protonenenergie von 7-14MeV entspricht. Eine genaue Beschreibung findet sich in [HR75]. Nach dem Auskoppeln aus dem Zyklotron werden die Protonen über elektrostatische und magnetische Felder im Vakuum

#### 4 Aufbau für NMR-Messungen mit hyperpolarisierten Protonen

der Strahlführung zum Experiment geleitet. Alle magnetischen Felder der Ablenkmagneten, die hierbei verwendet werden, müssen parallel bzw. antiparallel zum Kernspin stehen, da sonst die Orientierung der Polarisation verlorengehen würde (siehe Abb. 4.4). Da das



**Abbildung 4.4:** Bonner Isochron-Zyklotron mit dem dazugehörigen Strahlführungssystem. Mit A0-A4 sind die Umlenkmagnete gekennzeichnet, die grauen Blöcke in der Strahlführung sind magnetische Quadrupole und die roten sind elektrische Linsen. Die Polquelle ist hier nicht eingezeichnet, da sie sich unter dem Zyklotron befindet [HR75].

Magnetfeld im Experiment horizontal und nicht vertikal steht, werden die Protonenspins kurz vor dem Experiment gedreht. Dies ist notwendig, da bei einer nicht longitudinalen Einstrahlung durch die Relaxation keine Akkumulation über die Einstrahldauer möglich wäre. Hierzu werden die Spins in einem ersten Schritt von ihrer vertikal transversalen Polarisation in eine horizontal transversale gedreht. Dies geschieht mit dem Solenoiden (siehe Abb. 4.4). In einem zweiten Schritt wird beim Durchflug durch das Magnetfeld des Umlenkmagneten A4, welches parallel zum Zyklotronmagnetfeld steht, die Polarisation von horizontal transversal nach longitudinal gedreht und die so polarisierten Protonen ins Experiment geleitet [SE99].

## 4.3 Experimenteller Aufbau (NMR-Spektrometer)

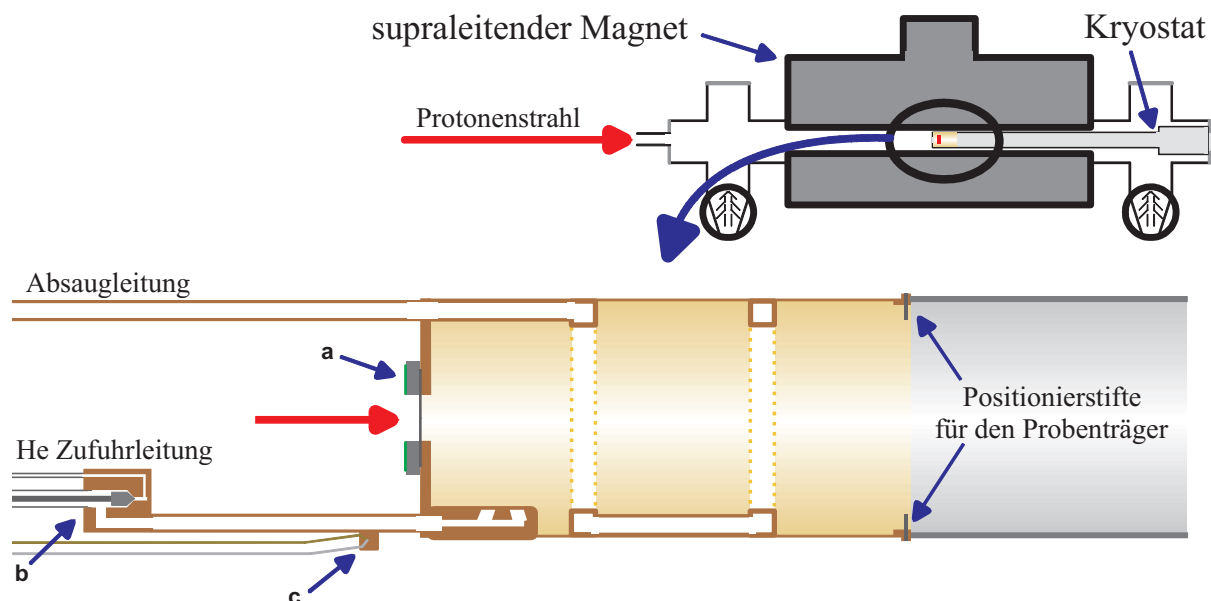
Der experimentelle Aufbau besteht aus einem supraleitenden Magneten mit einem eingebauten Kryostaten, in den der so genannte Probenträger eingeführt wird. Der Probenträger besteht aus einem Schwingkreis, in dem die Probe befestigt ist. Mit diesem wird die Hochfrequenz zum Drehen der Magnetisierung eingestrahlt. Mit demselben Schwingkreis werden die NMR-Signale empfangen. Hieran schließt die Ausleseelektronik an, die zum Verstärken und Aufzeichnen der induzierten Spannung dient.

### 4.3.1 Magnet und Kryostat

Das konstante Magnetfeld  $B_0$  des NMR-Spektrometers wird von einem supraleitenden Magneten erzeugt. Der Magnet ist ein Solenoid, gewickelt aus einem Typ 2 Supraleiter, mit einer Raumtemperatur-Bohrung von 75mm. In dieser kann über externes passives Shimmen eine Magnetfeldhomogenität von unter 0,5ppm erreicht werden. Dies entspricht bei einem Signal/Rausch-Verhältnis von 20:1 einer Signallänge von etwa 400ms und einer Linienbreite von 5Hz bezogen auf eine Wasserprobe oder anders ausgedrückt einer Feldvariation von unter 10mG über das Probenvolumen. Passives shimmen heißt, dass man von außen Eisensiliziumbleche (Trafobleche) an dem Magneten anbringt und damit das Feld im Inneren homogenisiert. Die Genauigkeit bezieht sich hierbei auf ein Probenvolumen von etwa  $(5 \times 5 \times 5) \text{mm}^3$ . In die Bohrung des Magneten wird der Kryostat montiert (s. Abb. 4.5). Dieser besteht aus einem Edelstahlrohr, dessen eine Seite vakuumdicht verschlossen und die andere offen ist. Die verschlossene Seite ist mit einer Bohrung versehen, die von einer  $30 \mu\text{m}$  Aluminiumfolie bedeckt ist, dem so genannten Eintrittsfenster. Des Weiteren ist der Innenraum mit einer Hin- und Rückführleitung versehen, über die ein Kühlmittel durch den Innenraum gepumpt werden kann. Der Einbau erfolgt nun derart, dass die Magnetbohrung mit dem enthaltenen Kryostaten direkt an die Strahlführung angeschlossen wird, während das Innere des Kryostaten unter Normaldruck bleibt (siehe Abb. 4.5). An der Außenseite des Kryostaten sind noch zwei Thermoelemente (Gold-Eisen/Chromel und Kupfer-Konstantan) zur Temperaturüberwachung angebracht. Dieser Aufbau ermöglicht es, Proben bei Magnetfeldern von 0-5Tesla unter Drücken von etwa  $10^{-6}$  mbar bis Atmosphärendruck und in einem Temperaturbereich von 4-300°K durch das Eintrittsfenster mit polarisierten Protonen zu bestrahlen.

Die Homogenität des  $B_0$ -Feldes ist nur in einem sehr kleinen Volumen gewährleistet. Aus diesem Grund ist es sehr wichtig, dass die Probe nach einem Ausbau wieder möglichst genau an die gleiche Stelle gebracht wird, damit die Messungen vergleichbar bleiben. Hierfür wurde die Probenhalterung und der Schwingkreis an einem so genannten Probenträger montiert, welcher als Ganzes in den Kryostaten geschoben werden kann. Im Kryostaten sind Passstifte angebracht, so dass selbst nach einem Aus- und Einbau des Probenträgers die ursprüngliche Position wieder bis auf einige  $100 \mu\text{m}$  genau eingenommen werden kann.

#### 4 Aufbau für NMR-Messungen mit hyperpolarisierten Protonen



**Abbildung 4.5:** Dargestellt ist hier der schematische Aufbau des Kryostaten, welcher sich in der Raumtemperaturbohrung des Magneten befindet. a) Ring mit Lichtschirm und Vakuumfenster b) Nadelventil c) Kupferblock mit isoliert angebrachtem Gold-Eisen/Chromel-Thermoelement [BS04]

#### 4.3.2 Der Probenträger

Zu einer NMR-Messung gehört das bereits beschriebene konstante Magnetfeld  $B_0$ , eine Hochfrequenz zum Drehen der Gesamtmagnetisierung und eine empfindliche Antenne zum Aufnehmen der Hochfrequenzantwort des Spinsystems. Da hierbei die gesendete und empfangene Hochfrequenz im gleichen Bereich liegen, bietet es sich an, denselben Schwingkreis zum Senden und Empfangen zu nutzen.

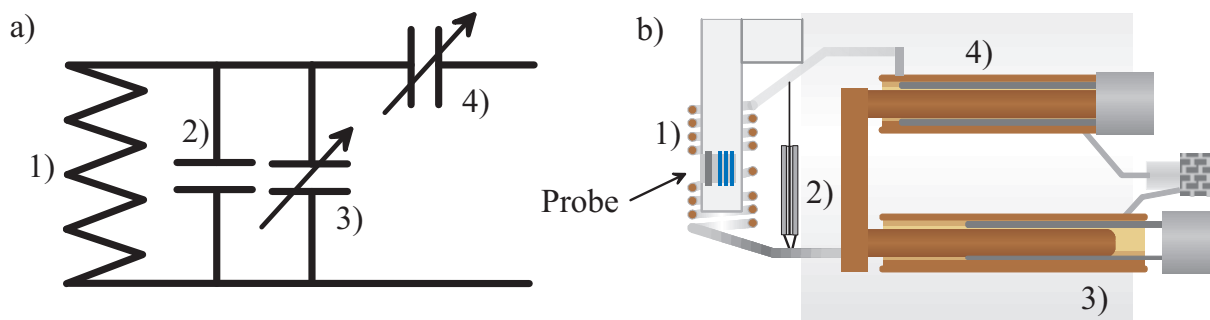
Folgende Kriterien und Kenngrößen sind von großer Bedeutung für die Qualität des Probenträgers:

**Güte und Resonanzfrequenz des Schwingkreises** Durch Güte und Resonanzfrequenz des Schwingkreises werden Höhe und Lage des Verstärkungsfaktors festgelegt. Der Verstärkungsfaktor bestimmt zum einen, welche Hochfrequenzleistung zum Drehen der Protonen angelegt werden muss und zum anderen die Empfindlichkeit des Experiments. Ist genügend Leistung beim Senden vorhanden, spielt der Verstärkungsfaktor eine untergeordneter Rolle. Beim Empfangen hingegen ist der Verstärkungsfaktor in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur ein sehr wichtiger Parameter, da hiervon das Signal/Rausch-Verhältnis direkt abhängt.

**Füllfaktor** Sind Güte und Resonanzfrequenz optimiert, lässt sich durch einen guten Füllfaktor, d.h. ein optimales Verhältnis aus Probenvolumen und Länge, Durchmesser und Windungszahl der Spule, die Empfindlichkeit noch zusätzlich steigern.

**Wasserstofffreier, unmagnetischer Aufbau** Der Aufbau darf keine magnetischen oder wasserstoffhaltigen Materialien enthalten, da es sonst zu erheblichen Störungen oder Geistersignalen kommt.

Im Experiment wurden die Anforderung wie in Abb.4.6 umgesetzt:



**Abbildung 4.6:** a) Ersatzschaltbild für den Schwingkreis, der an dem Probenträger angebracht ist. 1) Spule, 2) Glimmerkondensator, 3) Trimmkondensator für die Resonanzanpassung, 4) Trimmkondensator für die Impedanzanpassung b) Mechanischer Aufbau des Probekopfes.

Eine weitere praktische Anforderung an den gesamten Aufbau betrifft die verwendeten Materialien. Es sollte darauf geachtet werden, dass Materialien verarbeitet werden, die durch Protonen der verwendeten Energien nicht oder wenn, nur kurzlebig aktiviert werden. Das ermöglicht auf der einen Seite einen schnellen Zugriff auf Probe und Aufbau und zum anderen wird die Strahlenbelastung der Umgebung möglichst gering gehalten.

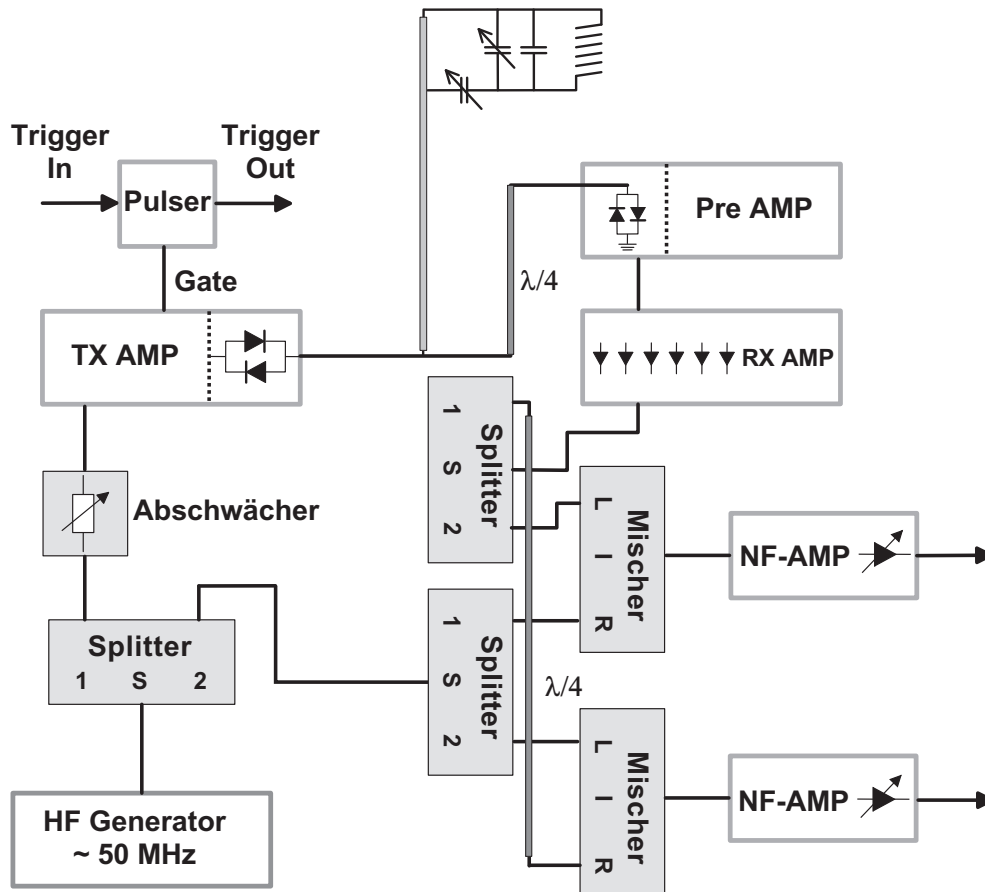
### 4.3.3 Steuer- und Aufnahmeelektronik

Der oben beschriebene Aufbau dient im Wesentlichen als Werkzeug zur Erzeugung der Signale. Die Koordination des Messablaufs sowie die Datenspeicherung wird mit Hilfe eines Computers durchgeführt. Die nun im Detail beschriebene Elektronik übernimmt die analoge Ansteuerung des Schwingkreises und die analoge Aufbereitung der empfangenen Signale.

### NMR-Elektronik

Die Anregung des Schwingkreises erfolgt über einen Frequenzgenerator, dessen Ausgangspegel über einen schaltbaren Verstärker mit der gewünschten Spannung an den Schwingkreis gelegt wird.

#### 4 Aufbau für NMR-Messungen mit hyperpolarisierten Protonen



**Abbildung 4.7:** Schematischer Aufbau der Elektronik zur Steuerung des Experiments und zur Datennahme

Das Startsignal wird vom Computer generiert, die Länge des Pulses wird am Verstärker eingestellt. Nach der Anregung durch den HF-Puls, wird der HF-Verstärker abgeschaltet und die Ausleseelektronik kommt zum Tragen.

Zunächst wird das empfangene Signal durch einen Breitbandverstärker um 50dB verstärkt. Hier kann je nach Signalstärke in 17dB Stufen weiter verstärkt werden. Damit das Rauschen möglichst unterdrückt wird, können zwischen den einzelnen Verstärkerstufen Bandpässe zwischengeschaltet werden. Beim Einsatz der hier verwendeten Bandpässe ist zu bedenken, dass nicht nur das Rauschen stark reduziert wird, sondern auch das Signal um rund 3dB pro Bandpass abgeschwächt wird. Aus diesem Grund bietet es sich an, Verstärkerstufen und Bandpässe im Wechsel einzusetzen. Damit in der Datenanalyse zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses eine Quadratur [BS04] durchgeführt werden kann, wird das Signal mit Hilfe eines weiteren Splitters dupliziert und die beiden Kanäle mit Hilfe eines  $\frac{\lambda}{4}$ -Kabels um  $90^\circ$  zueinander phasenverschoben. In einem weiteren Schritt werden die Kanäle getrennt voneinander mit der HF gemischt. Mischen bedeutet die analoge Multiplikation zweier Signale. Mischt man in diesem Fall das empfangene Signal



### 4.3 Experimenteller Aufbau (NMR-Spektrometer)

$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$  mit dem HF-Signal  $\nu_{HF} = \frac{\omega_{HF}}{2\pi}$  so erhält man am Ausgang des 'Mischers'[HL85]:

$$\cos(\omega_0 t) \cos(\omega_{HF} t) = \frac{1}{2} \cos((\omega_{HF} - \omega_0)t) + \frac{1}{2} \cos((\omega_{HF} + \omega_0)t) \quad (4.1)$$

Für die weitere Analyse kann man sich entweder für den hochfrequenten oder für den niederfrequenten Anteil entscheiden. In Beiden stecken alle Informationen. Im Weiteren wird immer nur der niederfrequente Anteil verarbeitet. Dafür gibt es zwei Gründe:

- Würde man die Daten im hochfrequenten Bereich aufnehmen, würde man bei einem Feld von 1T eine Digitalisierungsrate von mindestens  $4 \cdot 42 \cdot 10^6$  Punkte/s an einem Oszilloskop benötigen, was möglich, aber unnötig kostspielig ist.
- Bei einer solchen Digitalisierungsrate würden pro FID, der zum Beispiel bei Wasser eine Länge von ca. 0,5s hat, zwischen 500 und 800MB an Daten anfallen. Eine solche Menge kann zwar verarbeitet werden, bedarf jedoch leistungsstarker Rechner und viel Zeit ohne Informationsgewinn.

An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass die eingestrahlte Hochfrequenz bewusst um etwa einige kHz gegen die Larmorfrequenz verstimmt wird, um in beide Richtungen Verschiebungen der Larmorfrequenz untersuchen zu können. Für den 90°-Puls ist diese Verstimmung nicht von Bedeutung, da bei einem Puls von einigen 10 $\mu$ s Länge die spektrale Breite bei etwa 100kHz liegt.

Nach dem Mischen verstärkt man die beiden niederfrequenten Signale nach Bedarf ein weiteres Mal und zeichnet beide mit Hilfe eines Digitaloszilloskops auf. Die Daten werden nach jeder Messung vom Computer ausgelesen und auf einer separaten Festplatte gespeichert.

### Zeitmanagement des Experiments

Die Koordination der verschiedenen Schalt- und Steuersignale übernimmt ein C-Programm, welches auf einem echtzeitfähigen Linux-Betriebssystem (Debian) arbeitet. Die Echtzeitfähigkeit ist hier von großer Bedeutung. Bei nicht echtzeitfähigen Betriebssystemen kann es durch andere Programme zu Verzögerungen kommen, wodurch die verschiedenen Messungen nicht mehr vergleichbar wären.

Der zeitliche Ablauf einer Messung sieht wie folgt aus (siehe Abb. 4.8):

- 1) Die gewünschte Polarisation wird eingestellt. Hierzu wird vom Rechner eines der Übergangsfelder IF bzw. WF angeschaltet.
- 2) Ein Signal gibt den Strahl frei. Hierfür wird über ein logisches Signal eine vorher eingestellte Steuerspannung eingeschaltet, mit der ein Steuermagnetfeld den Strahl für die gewünschte Dauer in die Strahlführung lenkt.

Die Dauer der Bestrahlung liegt zwischen 0,5s und 1s. Diese Zeit ergibt sich aus zwei Überlegungen, zum einen darf die eingestrahlte Leistung nicht die Kühlleistung überschreiten, da sonst die Temperatur während der Messung nicht konstant wäre. Zum anderen darf

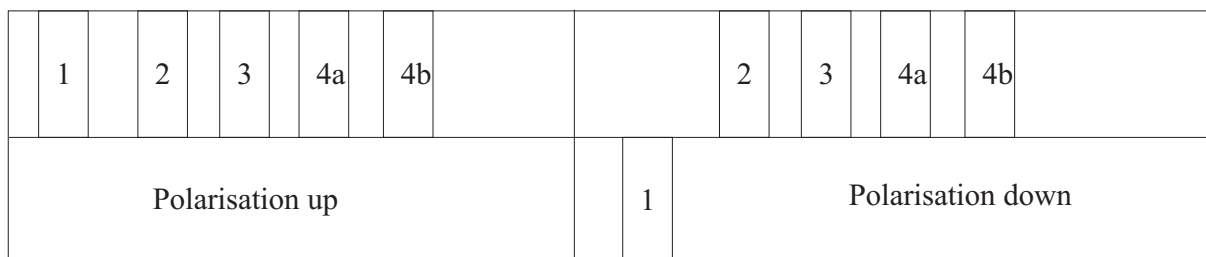
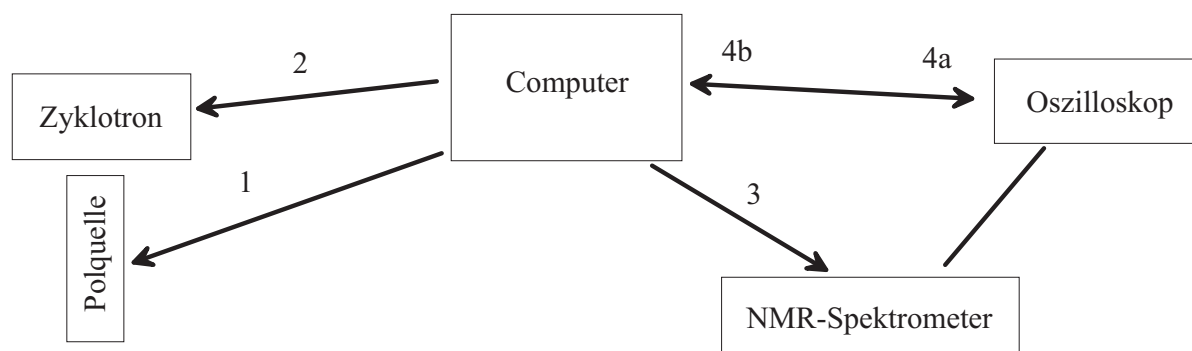
#### 4 Aufbau für NMR-Messungen mit hyperpolarisierten Protonen

die Bestrahlungsdauer nicht länger als die Spin-Gitter-Relaxationzeit sein, da sonst die Polarisation schon während der Bestrahlung relaxiert und man keinen Vorteil mehr durch längeres Bestrahlen hat.

3) Der Trigger für den 90°-Puls wird ausgelöst.

4a) Mit einer Verzögerung von 80ms, (der Zeit, die die Ausleseelektronik braucht, um aus der Sättigung durch die hohe Spannung des 90°-Pulses zu kommen) wird das Oszilloskop getriggert und die Aufzeichnung der induzierten Spannung beginnt. Die Aufzeichnungsdauer wird durch die Einstellungen am Oszilloskop bestimmt.

4b) Der Computer liest die Daten vom Oszilloskop aus und startet die nächste Messung mit entgegengesetzter Polarisation.



**Abbildung 4.8:** Zeitlicher Ablauf des Experiments mit polarisierten Protonen. 1) Wahl der Polarisationsrichtung 2) Strahl an 3) 90°-Puls 4a) Datennahme 4b) Auslese der Daten. Danach der gleiche Vorgang mit umgedrehter Polarisation.

# 5 Vorbereitung und Ablauf der Messungen

Für eine erfolgreiche Messung müssen eine ganze Reihe von Vorbereitungen getroffen werden. Angefangen bei der Strahlstromoptimierung bis hin zum Einkühlen des Experiments werden die Schritte im Folgenden vorgestellt.

## 5.1 Optimierung der Strahlparameter

Ist die Transmission von der Polquelle bis zum Experiment maximal, wird der Polarisationsgrad bestimmt und maximiert. Hierzu wird ein Polarimeter genutzt, welches neben dem Experiment steht (siehe Abb 4.4)<sup>1</sup>.

Das Polarimeter besteht im Wesentlichen aus einer Kohlefolie und zwei Detektoren, deren Zählrate mit Hilfe eines Computers verglichen werden kann. Beim Bestimmen der Polarisation wird die Asymmetrie bei der Streuung von Protonen in Abhängigkeit von der Orientierung des Kernspins gemessen. Über Anpassung der Magnetfelder im Einstrahlungsbereich von IF bzw. WF und über die Leistung der Hochfrequenzfelder wird die maximale Polarisation eingestellt.

Ist dieser Vorgang abgeschlossen, wird der Solenoid vor dem letzten Umlenkmagneten eingeschaltet und damit die Polarisation um  $90^\circ$  gedreht. Mit Hilfe des letzten Umlenkmagneten vor dem Experiment (A4 s. Abb. 4.4) wird der Protonenstrahl in das Experiment geleitet und dort mit Hilfe eines Aluminium-Strahlstrommessers (Cup), der sich an Stelle der Probe im Experiment befindet, der Protonenstrom bestimmt.

Der Cup besteht aus einer Blende, welche den Ausmaßen der später zu bestrahlenden Fläche entspricht, und einer zu ihrer Umgebung isolierten Aluminiumplatte. Die auf der Aluminiumplatte deponierte Ladung kann über ein empfindliches Amperemeter gemessen werden. Erneut wird nun der Strahlstrom auf den Cup optimiert und damit gleichzeitig die zu erwartende Anzahl an Protonen während der Messung bestimmt<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup>Außer dem letzten Umlenkmagneten wird die komplette Strahlführung hier schon genutzt, damit beim Übergang von der Optimierung der Polarisation zum Experiment möglichst wenig geändert wird.

<sup>2</sup>Ein Grenzwert von 250nA sollte hier nicht unterschritten werden, da sonst die Bestrahlungsdauer zu lang werden würde.

## 5.2 Einstellen und Charakterisieren der NMR

Genau wie der Strahlstrom muss die NMR-Messung vorbereitet werden. Hierzu wird der auf Frequenz und Güte optimierte Schwingkreis mit einer etwa  $100\text{mm}^3$  Wasserprobe in den supraleitenden Magneten eingeführt. Da das zu erwartende Signal von Wasser sehr gut bekannt ist, können auf diese Weise die einzelnen Parameter des Spektrometers kontrolliert und optimiert werden. Hieran schließt sich die sogenannte 'Driftmessung' an. Dabei wird die Rate gemessen, mit der der supraleitende Magnet durch ohmsche Verluste sein Feld verliert. Es wird die Verschiebung der Larmorfrequenz durch das kleiner werdende Magnetfeld  $B_0$  bestimmt. Diese Messung ist sehr wichtig für die Auswertung, da sich bei einer Verlustrate von umgerechnet  $0,1383\text{Hz/s}$  und einer Messdauer von 6h die Larmorfrequenz um rund  $3\text{kHz}$  verschiebt. Würde man dies bei der Auswertung unberücksichtigt lassen, käme es zu erheblichen Messartefakten. Da die Verlustrate vom jeweiligen Feld im Magneten abhängt, muss diese Driftmessung vor jeder Bestrahlung durchgeführt werden. In regelmäßigen Zeitabständen wird ein Wasserspektrum aufgezeichnet (siehe Abb. 5.1). Anhand der Frequenzverschiebung der Resonanz lässt sich die für das Feld und die Umgebungsbedingungen charakteristische Drift bestimmen. Die Drift erhält man durch Anpassen einer Exponentialfunktion an die Resonanzfrequenzen in Abhängigkeit von der Zeit. Da für den hier verwendeten Magneten die Verlustrate in Bezug zum Absolutwert sehr klein ist, kann der Feldverlust als linear angenommen werden, was die Driftkorrektur erheblich vereinfacht (siehe Abschnitt 5.4).

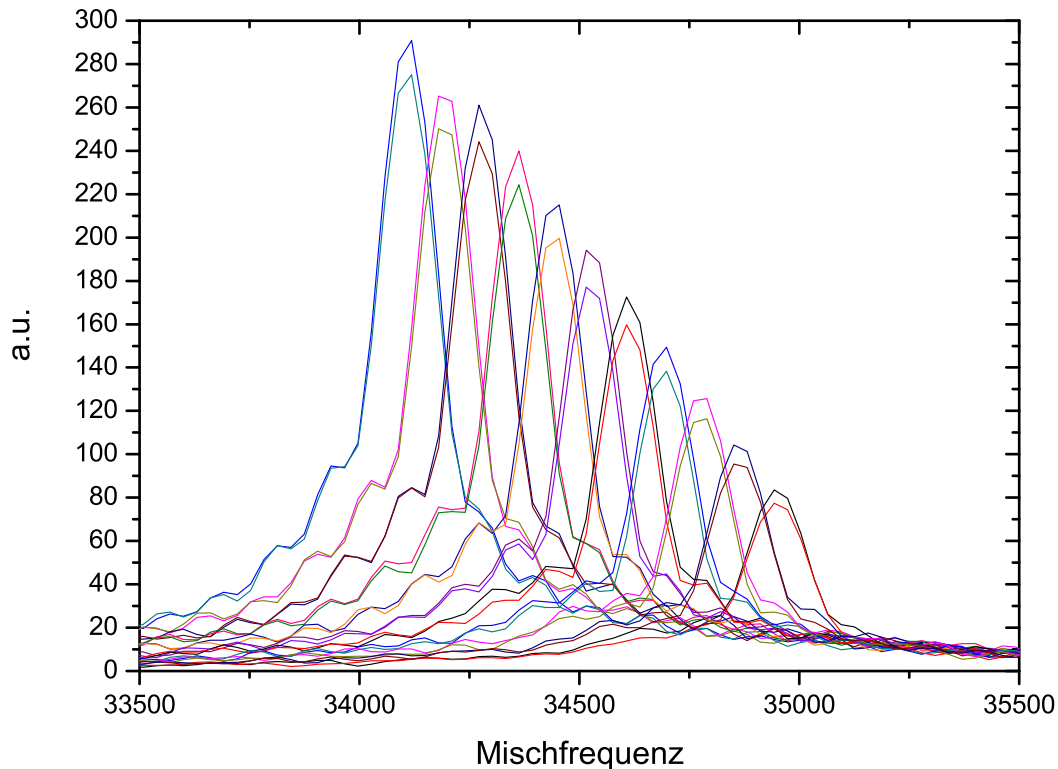
## 5.3 Empfindlichkeitsmessung

Nachdem Strahlstrom und NMR optimiert sind, wird in einem zweiten Schritt die Empfindlichkeit der Apparatur getestet.

Nach einer erneuten Positionsbestimmung des Strahls im Experiment wird eine Schwerwasserprobe ( $D_2O$ ) in der Spule platziert. Das Schwerwasser befindet sich in einer abgeschlossenen Glaskanüle mit einer Wandstärke von  $0.5\text{mm}$ . Damit der Bragg-Peak sicher innerhalb der Glaskanüle liegt, wurde diese einseitig auf  $300\mu\text{m}$  gedünnt [ZR80]. Hierzu wurde mit SRIM die zu erwartende Stopverteilung simuliert (siehe Abb. 5.2).

Schwerwasser enthält keinen Wasserstoff, wenn also das Spektrometer auf die Resonanz von Wasserstoff eingestellt ist, sollte kein Signal zu messen sein. Da jedoch Schwerwasser stark hydrophil ist, gelangt bei der Probenpräparation immer eine geringe Menge Wasserstoff in Form von Wasser mit in die Probe und man erhält ein schwaches Wassersignal. Beschießt man nun die Wasserprobe zwei Mal mit jeweils entgegengesetzt polarisierten Protonen und bildet dann die Differenz, bleibt ausschließlich das Signal der eingebrachten Protonen übrig. Können im Schwerwasser auf diese Weise polarisierte Protonen nachgewiesen werden, sind die Voraussetzungen erfüllt. Die zu untersuchende Probe wird in die Spule eingesetzt und das Experiment auf die gewünschte Temperatur gekühlt.

Da sich die Leitfähigkeit mit der Temperatur ändert, muss bei Erreichen der Messtem-



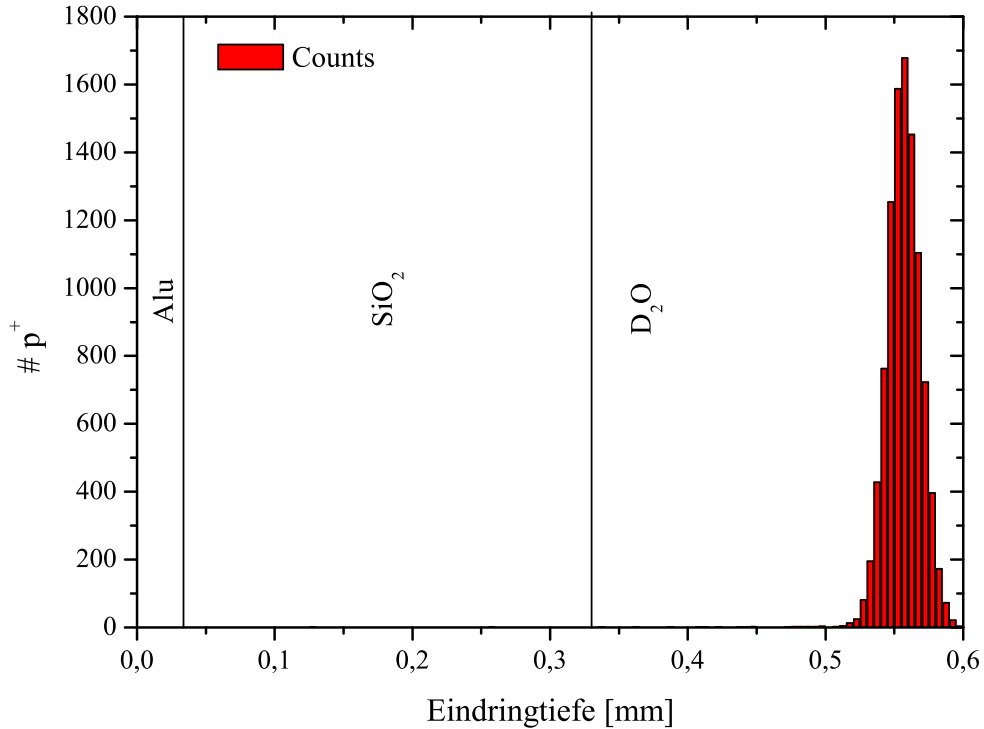
**Abbildung 5.1:** Hier dargestellt sind verschiedene Wasserresonanzlinien, die in regelmäßigen Zeitabständen aufgezeichnet wurden. Die Frequenzverschiebung kommt von dem beschriebenen Feldverlust des Magneten. Der Amplitudenrückgang kann durch Verdunstung des Wassers begründet werden, da die Probe nicht verschlossen war.

peratur der Schwingkreis mit Hilfe der Abstimmkondensatoren erneut auf die Resonanz getrimmt werden und die Anregungsspannung entsprechend angepasst werden.

## 5.4 Analyse und Datennahme

### 5.4.1 Datenanalyse

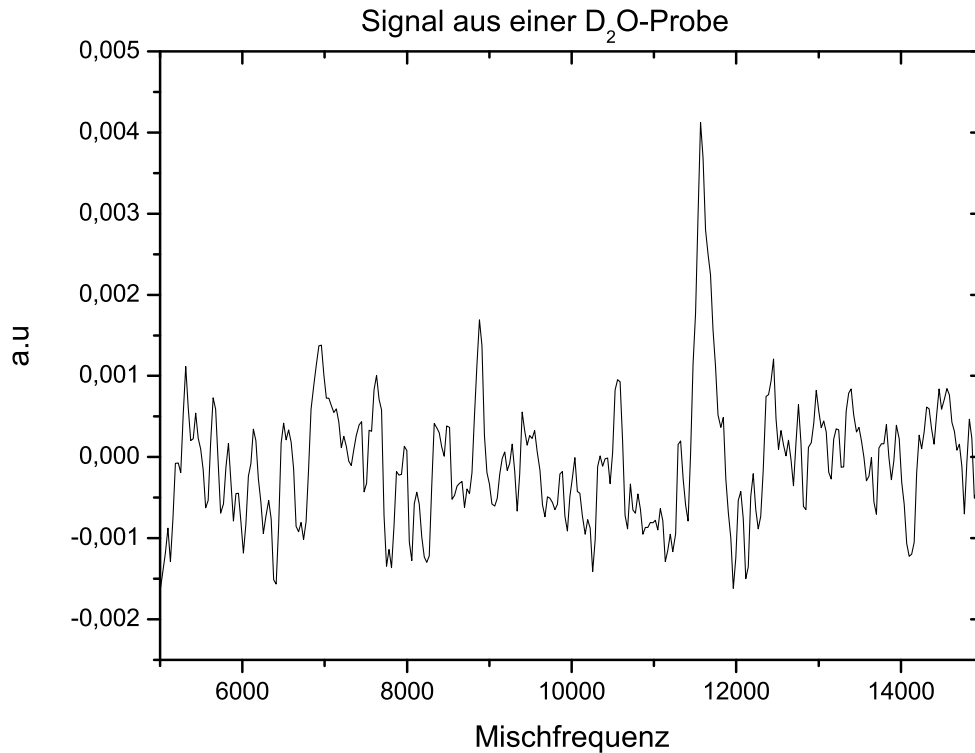
Die Analyse und Interpretation der Daten findet ausschließlich im Frequenzraum statt, weshalb die aufgezeichneten Zeitreihen in einem ersten Schritt mit Hilfe der Fast Fourier Transformation [NR99] in Frequenzspektren transformiert werden. Da bei den Messungen an Metallen nicht genug Protonen in der Probe sind, um ein einzelnes Spektrum auszuwerten, muss hier über sehr viele Messungen gemittelt werden. Durch Mitteln wird das Rauschen unterdrückt und das Protonensignal hervorgehoben, da es über alle Messungen konstant ist. Ein bereits angesprochenes Problem hierbei ist die Frequenzdrift durch die Magnetfeldverluste. Mit Hilfe der ermittelten Driftrate und der für jedes Spektrum aufge-



**Abbildung 5.2:** Hier dargestellt ist die Stopverteilung von 7MeV Protonen, welche durch eine  $30\mu\text{m}$  Aluminiumfolie,  $300\mu\text{m}$  Glasschicht ( $\text{SiO}_2$ ) und dann in Schwerwasser abgebremst werden. (Kalkuliert mit SRIM [BK80])

zeichneten Uhrzeit kann die Frequenzverschiebung berechnet werden und jedes Spektrum entsprechend korrigiert werden.

Zur weiteren Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses (S/R) wird nach der Transformation, Frequenzkorrektur und Summation eine Quadratur durchgeführt. Hierbei werden die komplexen Frequenzspektren der beiden Kanäle, die eine Phase von  $90^\circ$  zueinander haben (siehe Abschnitt 4.3.3) miteinander korreliert. Der Vorteil hierdurch ist, dass sich das Rauschen in den beiden Kanälen unterscheidet, während die Signale korreliert sind. Auf diese Weise wird im Optimalfall ein Gewinn im S/R von einem Faktor  $\sqrt{2}$  erreicht. Im letzten Schritt werden die so aufbereiteten Spektren der beiden Polarisationsrichtungen voneinander abgezogen (siehe Abb. 5.3). Das Vorzeichen der Polarisation schlägt sich konstruktiv in der Differenz nieder, da einmal die Polarisation in Richtung der Gleichgewichtsmagnetisierung steht, und sie somit verstärkt, und einmal antiparallel zu ihr steht, und sie dadurch verringert.



**Abbildung 5.3:** Differenz von zwei Schwerwasserspektren, welche jeweils nach Bestrahlung mit entgegengesetzter Polarisierung aufgezeichnet wurden. Deutlich zu erkennen ist das Protonensignal bei etwa 11,5kHz.

### 5.4.2 Messung der $T_1$ -Zeit von Protonen in Wolfram

Der Nachweis von Protonen in Metallen läuft völlig analog zu den Messungen am Schwerwasser. Zur Bestimmung der Längsrelaxationskonstante  $T_1$  der Protonen in einer Probe muss jedoch die Messsequenz entsprechend angepasst werden.

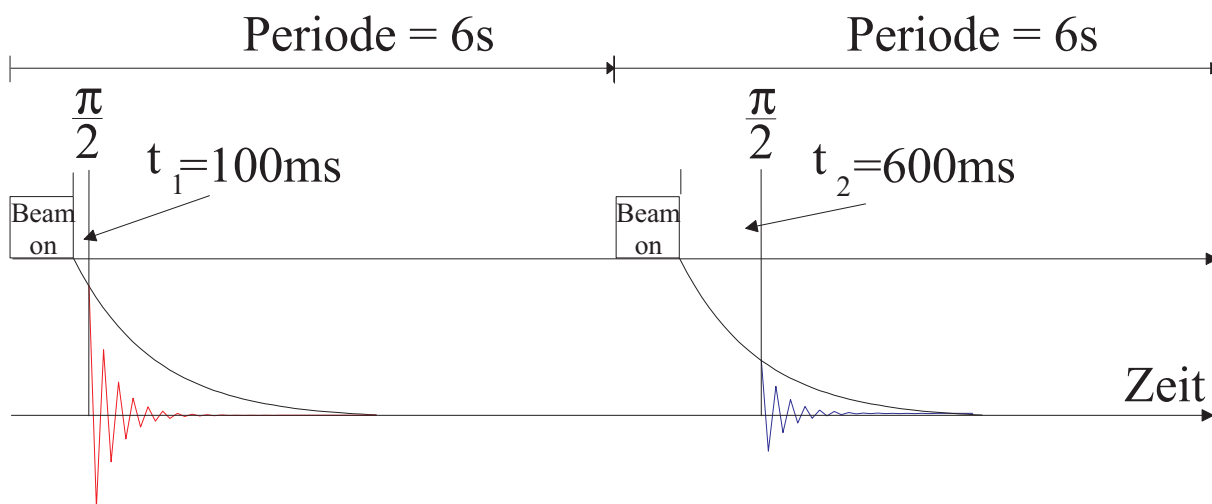
Zur Anpassung der Sequenz wird die Zeit  $t_i$ , die zwischen Einstrahlen der Protonen und Abfragen der Magnetisierung vergeht variiert (siehe Abb. 5.4). Die Magnetisierung nach einer Zeit  $t_i$  erhält man aus:

$$M_z = M_0(1 - e^{-\frac{t_i}{T_1}})$$

$M_0$  ergibt sich aus dem Produkt von Strahlstrom und einer Bestrahlungslänge und wird mit einem  $\frac{\pi}{2}$ -Puls abgefragt. Bei einem Strahlstrom von etwa 300nA und einer Bestrahlungsdauer von 0,5s ist eine Mittelung über mindestens 500 Spektren notwendig, um Signale aus der Probe auswerten zu können. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind aus Mittelungen über 1000 Spektren gewonnen worden. Dies entspricht einer Gesamtmesszeit von 6-7h. Bei einer Messung dieser Länge und dem Auswerteprozess der Differenzbildung ist es notwendig, dass es entweder während der Messungen zu keinen Änderungen kommt oder sie sich auf beide Messungen gleich auswirken. Aus diesem Grund wurde immer im Wechsel eine Messung mit einer Verzögerung von 100ms und dann eine mit 600ms für

## 5 Vorbereitung und Ablauf der Messungen

beide Polarisationsrichtungen durchgeführt. Das alternierende Aufnehmen der Daten gewährleistet, dass alle langsamen Änderungen sich auf beide Messungen gleich auswirken und damit im späteren Vergleich wegheben. Mögliche Änderungen sind hier Temperaturschwankungen, Strahlpositionsänderungen oder die Abnahme des Strahlstroms.



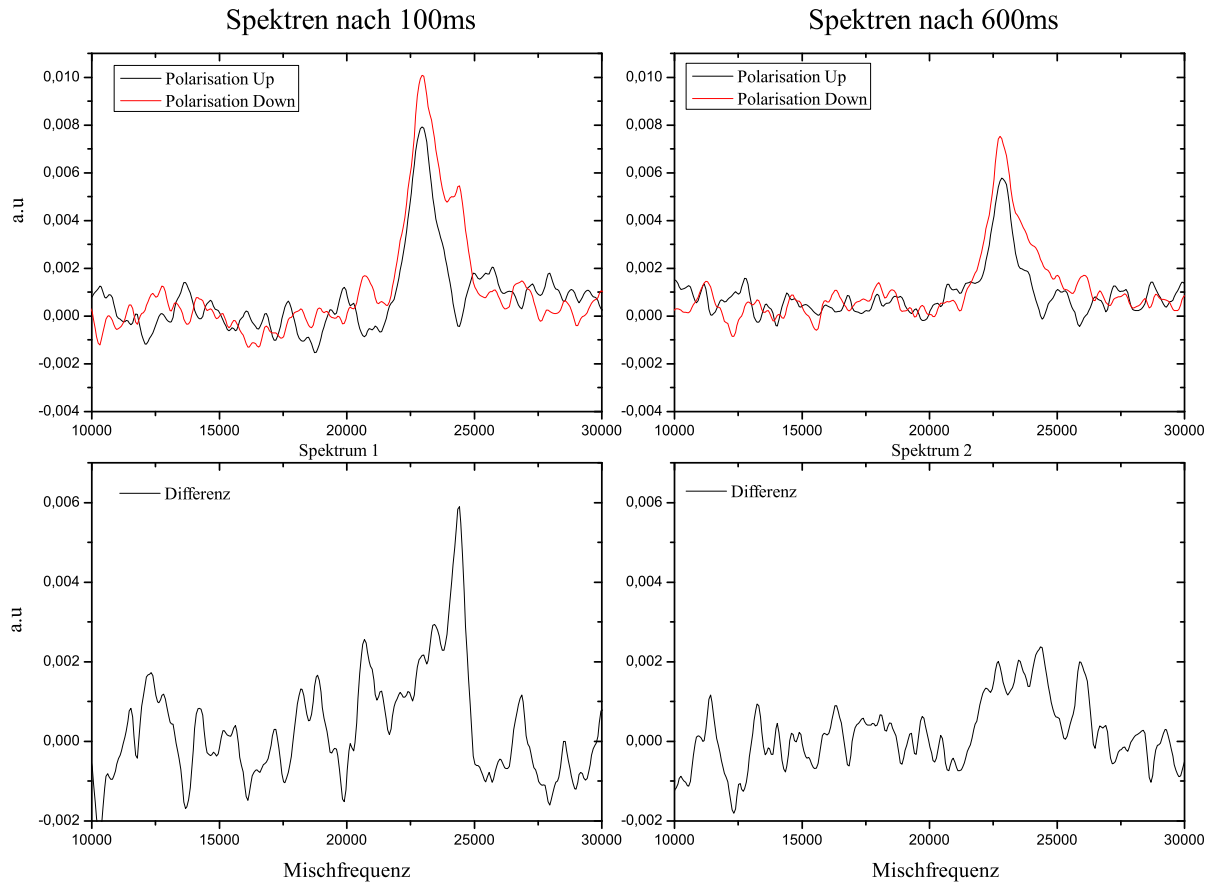
**Abbildung 5.4:** Hier dargestellt ist der Ablauf einer Messungen für eine Polarisationsrichtung. Der Strahl ist auf der Probe (Beam on), es wird die Zeit  $t_1$  gewartet und dann ein  $\frac{\pi}{2}$  Puls zum Auslesen der Magnetisierung eingestrahlt und dann der FID ausgelesen. Ohne dass die Polarisation geändert wird, wird die gleiche Messung nach einer Periode von 6s mit  $t_2$  durchgeführt. Erst jetzt wird die Polarisation umgedreht und die Sequenz beginnt von vorne.

Nach Aufbereiten der Daten (wie im letzten Kapitel beschrieben) und Aufsummieren von 1000 Spektren für jede Polarisationsrichtung erhält man die in (siehe Abb. 5.5) dargestellten Spektren. In der oberen Reihe von Abb. 5.5 sind die aufsummierten Spektren eingetragen. Links sind die beiden Spektren (Polarisation up und down) für  $t_1 = 100\text{ms}$  und rechts die entsprechenden Spektren für  $t_2 = 600\text{ms}$  dargestellt. In der unteren Reihe sind die Differenzen zwischen den Polarisationsrichtungen zu den jeweiligen Wartezeiten aufgetragen.

Das Resonanzsignal in den aufaddierten Spektren stammt von Eis, welches sich beim Einkühlen in der Nähe und an der Probe aus Kondenswasser gebildet hat. Das ergibt sich aus dem Abgleich mit dem Wasserreferenzsignal (siehe Abb. 5.6). Das Differenzspektrum zu 100ms (Spektrum 1) zeigt eine deutliche Differenz bei einer Mischfrequenz von 24,3kHz und eine angedeutete Substruktur zu kleineren Frequenzen. Das Differenzspektrum zu  $t_2 = 600\text{ms}$  (Spektrum 2) zeigt drei schwach ausgeprägte Linien im Bereich von 22-25kHz. Die Amplituden der Spektren sind normiert auf das Integral über das gesamte Spektrum.

Setzt man nun die Differenzspektren in Bezug zueinander (siehe Abb. 5.6) und bringt die als Frequenzreferenz aufgenommene Wasserlinie mit ein, ist zu erkennen, dass die ausgeprägte Linie von Spektrum 1 eine Frequenzverschiebung von 26ppm gegenüber der

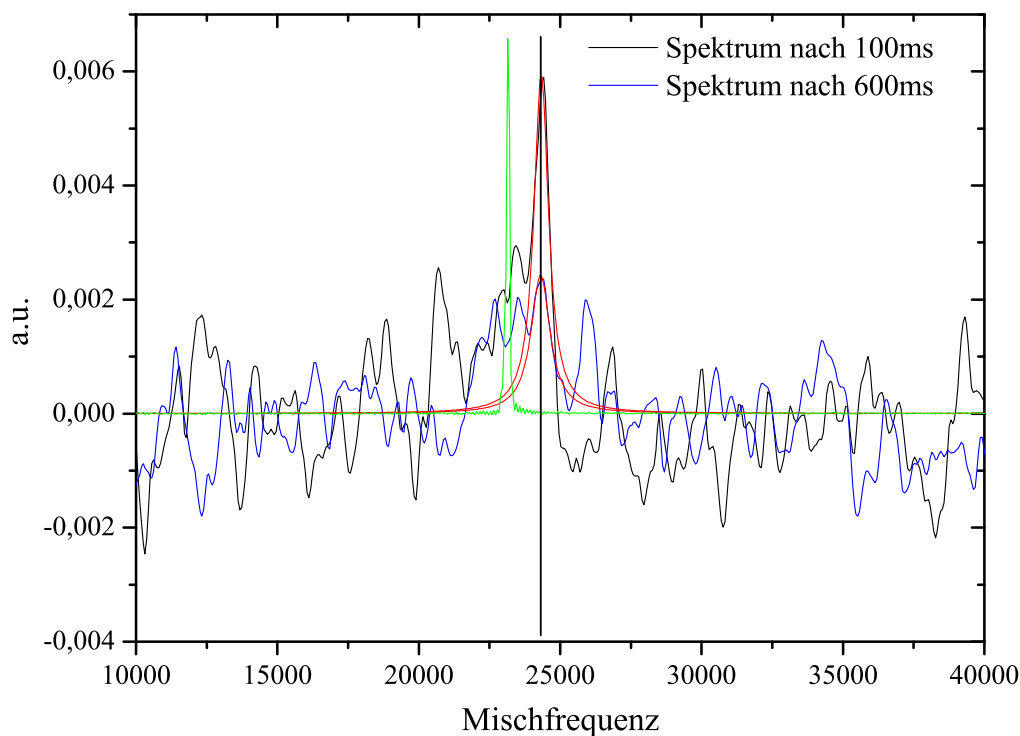




**Abbildung 5.5:** Oben links: Spektren von beiden Polarisationsrichtungen zu einer Wartezeit  $\phi = 100ms$ , oben rechts: Spektren von beiden Polarisationsrichtungen zu einer Wartezeit  $\phi = 600ms$ , jeweils darunter die Differenz zwischen den Spektren

Wasserlinie hat. Dies ist in Übereinstimmung mit [BS04] die erwartete Verschiebung für Protonen in Wolfram. Diese Differenzlinie ist ebenso im Spektrum 2 wiederzufinden, womit diese Linien zur Bestimmung der  $T_1$ -Zeit in Wolfram herangezogen werden. Weiter ist zu erkennen, dass die Substruktur von Spektrum 1 mit den beiden Differenzlinien in Spektrum 2 zu identifizieren sind. Da diese Linien im Differenzspektrum sind, müssen sie von Protonen aus der Bestrahlung stammen. Der Vergleich mit der Wasserlinie ergibt, dass diese Protonen sich im Eis oder an der Oberfläche der Wolframfolien befinden müssen, da sie nicht die charakteristische Frequenzverschiebung aufweisen. Eine weitere Bestätigung dafür, dass diese beiden Signale von Protonen an der Oberfläche bzw. aus dem angelagerten Eis sind findet man in der wesentlich längeren Relaxationsrate, was an der nahezu unveränderten Signalstärke in Spektrum 2 zu erkennen ist.

Die  $T_1$ -Zeit erhält man, indem man die Frequenzamplituden der jeweiligen Wartezeiten mit Hilfe einer abfallenden Exponentialfunktion in Bezug setzt. Damit die Exponentialfunktion an zwei Werte angepasst werden kann, muss ein Freiheitsgrad festgesetzt werden. In diesem Fall gilt, dass für  $t \gg T_1$  die Magnetisierung in der  $xy$ -Ebene verschwindet, woraus für die Exponentialfunktion ein  $offset=0$  folgt. Aus der Anpassung (siehe Abb.



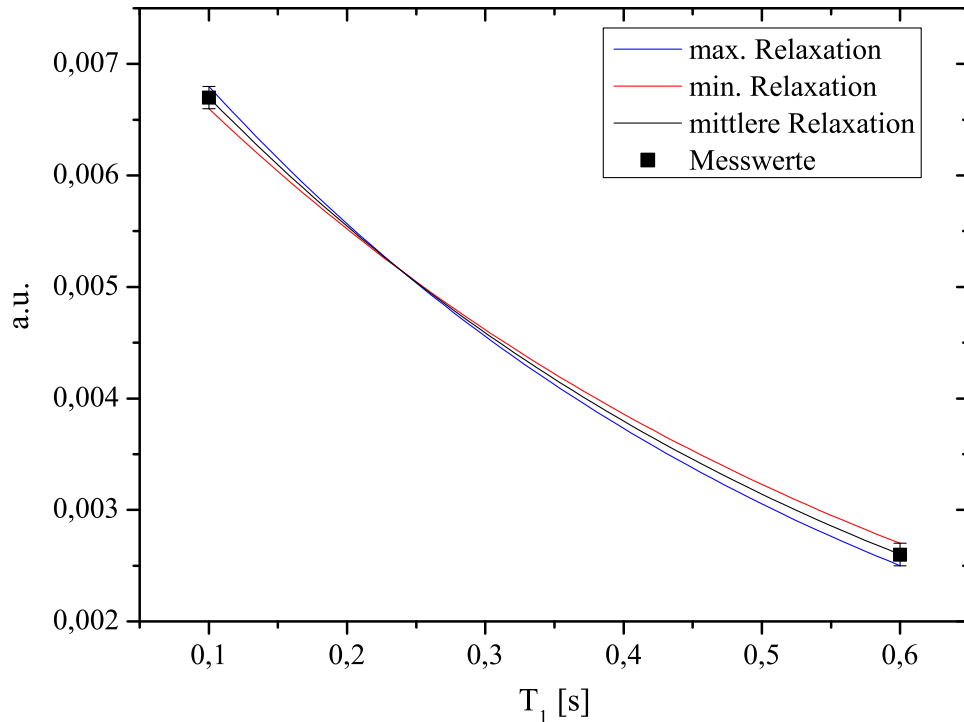
**Abbildung 5.6:** Hier aufgetragen sind die Summenspektren der zwei Messungen zur Bestimmung der  $T_1$ -Konstante von Wasserstoff in Wolfram. In Rot sind zwei Lorentzverteilungen, welche an die jeweiligen Wasserstoffresonanzen angepasst wurden eingetragen. Das in Grün dargestellte Spektrum stammt von einer Messung mit  $H_2O$ , welche vor dem Experiment als Referenz aufgezeichnet wurde.

5.7) erhält man für die Längsrelaxation einen Wert von  $T_1=(528\pm 30)$ ms.

Dieser Wert ist kleiner als die Längsrelaxationszeit für Wolfram aus der Betrachtung von [BS04], der einen Wert von  $T_1=(590\pm 90)$ ms ermittelt hat. Der Grund hierfür liegt darin, dass dort beschränkt durch die Software, eine nicht so hohe Frequenzauflösung erreicht werden konnte. Dadurch wird über die Relaxationszeit der Protonen im Eis und der Relaxationszeit im Wolfram gemittelt und der Wert verschiebt sich nach oben. Dieses Problem konnte durch eine verbesserte Analyse und eine von Grund auf neu gestaltete Auswertesoftware behoben werden.

## 5.5 Diskussion

In vorangegangenen Experimenten [BS04][HF04] zum Nachweis von Protonen in Metallen mit Hilfe eines polarisierten Protonenstrahls konnte gezeigt werden, dass dieses Prinzip erfolgreich ist.



**Abbildung 5.7:** Anpassung des exponentiellen Abfalls der Signalstärke an die Amplituden, welche aus den Differenzspektren extrahiert wurden.

Weiter konnte in früheren Messungen gezeigt werden, dass der Grad der Schädigung durch die Bestrahlung im Material starken Einfluss auf die Relaxationszeit hat [HF04]. Die hier gezeigten Daten zeigen, dass mit dieser Methode nicht nur qualitative, sondern auch quantitative Aussagen über den Wasserstoff in Wolfram gemacht werden können. Es konnte die Längsrelaxationsrate für Protonen in Wolfram bestimmt werden.

Darüber hinaus machen die vorgestellten Ergebnisse deutlich, dass nicht nur die Analyse im Metall, sondern auch an seiner Oberfläche möglich ist. Es wird gezeigt, dass man nicht auf die intrinsische Wasserstoffkonzentration angewiesen ist, sondern man über gezieltes Platzieren von polarisierten Protonen nahezu alle Umgebungen von Protonen untersuchen kann.

Nachteile dieser Methode sind zum einen der recht große Aufwand zur Erzeugung und Platzierung der Protonen und zum anderen die langen Messzeiten. Weitere Bestrebungen die Messungen zu verbessern und an anderen Proben durchzuführen, wurden durch technische Probleme an Pollquelle und Zyklotron verhindert. Wünschenswert wären Messungen der Relaxationszeit in Abhängigkeit von der Temperatur und der Strahlintensität, um aus dem Verlauf von  $T_1$  mehr über die Fehlstellenart und das Verhalten von Wasserstoff im Metall zu erfahren.



## 6 NMR kombiniert mit Ultraschall

Die vorangegangenen Messungen haben gezeigt, wie die NMR auch dann genutzt werden kann, wenn intrinsisch nicht genug Protonen zur Verfügung stehen und sich das Material durch seine physikalischen Eigenschaften als ungeeignet darstellt. Dies führte zu der Frage, ob nicht auch eine Manipulation der Probe während einer Standard-NMR-Messung, wie sie z.B. in der Medizin durchgeführt wird, zu Verbesserungen der Ergebnisse bzw. zu neuen Messmöglichkeiten führen kann. Gerade für die Medizin liegt nach heutigem Kenntnisstand ein großer Vorteil der NMR-Messmethode in Form der Magnetresonanztomographie (MRT) gegenüber anderen bildgebenden Verfahren, wie z.B. der Röntgentomographie (CT) oder PET<sup>1</sup> in ihrer Verträglichkeit. Während CT-Untersuchungen mit eingestrahnten hochenergetischen Photonen nicht beliebig oft durchgeführt werden sollten, da jede Untersuchung die Wahrscheinlichkeit für Zellschädigungen erhöht, kann die magnetische Resonanz beliebig oft angewendet werden. Würde man nun die MRT durch Protonenimplantation verbessern wollen, würde man genau diesen Vorteil verlieren und stattdessen besser auf die Röntgentomographie mit der höheren Auflösung zurückgreifen. Die Zellschädigung durch Photonen ist wesentlich geringer, als die durch Implantation von Protonen. Als Beispiel sei die Anwendung von Schwerionen in der Tumorthherapie genannt, bei der gerade die Zellschädigung durch die Implantation genutzt wird.

Aufgrund der Tatsache, dass in allen organischen Stoffen viele Protonen vorhanden sind, ist die Protonen-NMR die Methode der Wahl. Eine Möglichkeit die Messmethodik nicht nur zu verbessern, sondern auch zu erweitern, besteht nun darin, die Protonen in definierter Weise zu manipulieren und damit die Empfindlichkeit der bekannten Parameter zu steigern und nach Möglichkeit neue hinzu zu gewinnen.

Ultraschall ist hierfür ein geeignetes Werkzeug. Bei Frequenzen im Megahertzbereich liegt die Wellenlänge für Schall in Flüssigkeiten im Bereich von einigen zehntel Millimetern und kann somit sehr gezielt zur lokalen Manipulation eingesetzt werden. Eine weitere positive Eigenschaft ist die Verträglichkeit von Ultraschall, vorausgesetzt die Leistung wird gering gehalten.

Die Methode, durch mechanische Schwingungen auf die Kernresonanz Einfluss zu nehmen, ist in der Festkörperphysik seit 1950 unter dem Begriff der Nuklear-Akustischen-Resonanz (NAR) bekannt.

In den nächsten Kapiteln werden verschiedene Experimente vorgestellt, bei denen die NMR und Teile der NAR in Kombination bei Messungen verwendet werden. Als erstes wird das Experiment an einem NaCl-Kristall dargestellt, mit dem zunächst bekannte Messungen in leichter Variation nachvollzogen wurden. Dann werden Messungen an Wasser und Ethanol vorgestellt, welche im Labor an einem NMR-Spektrometer durchgeführt

---

<sup>1</sup>Positronen-Emissions-Tomographie

wurden und zum Schluss werden orts aufgelöste Messungen an einem medizinisch genutzten Kernspintomographen gezeigt, bei denen die gewonnenen Informationen eingesetzt wurden und damit neue Aufnahmen erstellt werden konnten.

### 6.1 Die NAR

Die ersten Arbeiten und Experimente zur NAR stammen aus den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts. Nachdem durch Arbeiten von Bloch, Bloembergen [BL49], Purcell [PL48], Pound, Hahn, Knight, Pake und vielen anderen, die NMR theoretisch beschrieben und experimentell bestätigt wurde, lag es nahe, sich zu überlegen, was passiert, wenn man nicht von außen einen HF-Puls einstrahlt, sondern intern durch periodische Abstandsänderungen ein Wechselfeld erzeugt, welches die entsprechenden Übergänge stimuliert. Prinzipiell stehen hierfür zwei Arten von Wechselwirkungen zur Verfügung:

**Die Wechselwirkung mit einem magnetischen Wechselfeld** . Damit es durch Positionsänderung zu einem magnetischen Wechselfeld kommt, muss ein Magnetfeldgradient vorhanden sein. Einen solchen Gradienten hat man zum Beispiel in der Nähe von paramagnetischen Verunreinigungen oder durch das Dipolfeld eines benachbarten kernmagnetischen Kerns.

**Die Wechselwirkung in einem elektrischen Wechselfeld** . Genau wie für die magnetischen Wechselfelder, muss auch hier ein elektrischer Feldgradient in der Probe existieren. Hierfür muss noch zusätzlich ein Quadrupolmoment, das heißt ein Kernspin mit  $I > \frac{1}{2}$  vorhanden sein, da nur dann das Kernsystem an elektrische Felder ankoppeln kann. Elektrische Feldgradienten entstehen durch eine asymmetrische Ladungsverteilung. Diese sind entweder schon vor dem Einbringen der mechanischen Wellen in Form von Fehlstellen vorhanden oder sie entstehen durch die eingebrachten Wellen auf Grund der sich lokal ändernden Druckverhältnisse. Besonders gut eignen sich hierfür ionische Kristalle, da hier der Ultraschall sehr gut über Verzerrungen elektrische Feldgradienten erzeugen kann. Ein Vorteil der Ankopplung an das Quadrupolmoment liegt in der wesentlich stärkeren Wechselwirkung, der Nachteil, es muss  $I > \frac{1}{2}$  gelten.

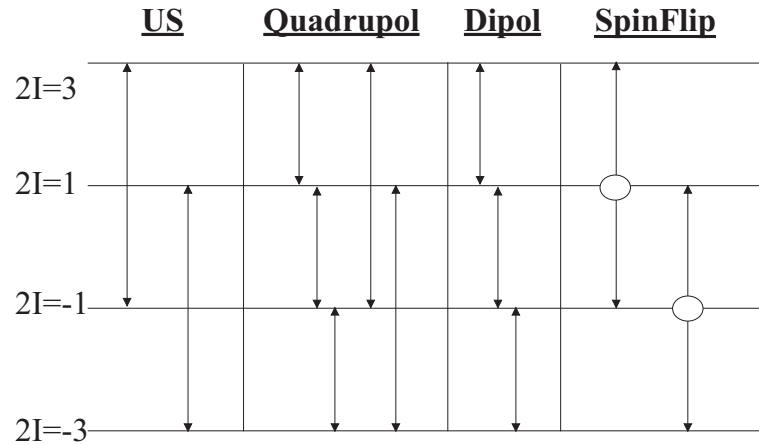
Am Beispiel von Natriumkernen ( $^{23}\text{Na}$ ) in einem NaCl-Kristall, die den Spin  $I = \frac{3}{2}$  tragen, wird im Folgenden der Einfluss des eingestrahlten Ultraschalls auf die Relaxation und damit auf die charakteristische Größe  $T_1$  dargestellt.

Zunächst werden die verschiedenen Niveaus in einem konstanten Magnetfeld  $B_0$  und die möglichen Übergänge der Natriumkerne unter Ultraschallbestrahlung vorgestellt. Da in dem Experiment das Quadrupolmoment des Natriums mit dem Ultraschall genutzt werden soll, habe der Ultraschall für die folgende Betrachtung die doppelte Larmorfrequenz  $\nu_{US} = 2\nu_0 = 2\frac{\gamma B_0}{2\pi}$ .

Durch das Magnetfeld wird die Entartung der Natriumenergieniveaus aufgehoben und es

entstehen in erster Näherung vier äquidistante Energieniveaus (siehe Abb. 6.1) ( $m=\frac{3}{2}$ ,  $m=\frac{1}{2}$ ,  $m=-\frac{1}{2}$ ,  $m=-\frac{3}{2}$ ).

Die möglichen Übergänge zwischen diesen Niveaus sind:



**Abbildung 6.1:** Dargestellt sind die durch das konstante Magnetfeld  $B_0$  separierten Energiezustände des Natriumkerns mit den möglichen Übergängen. Übergänge werden hervorgerufen durch Wechselwirkungen untereinander, mit der Umgebung oder durch die vom Ultraschall erzeugten Wechselfelder.

**Quadrupol Übergänge** , d.h.  $\Delta m = \pm 1$  und  $\Delta m = \pm 2$

**Dipol Übergänge** , d.h.  $\Delta m = \pm 1$

**SpinFlip-Prozesse** , d.h. zwei Kerne ändern gleichzeitig ihren Zustand, so dass gilt  $\Delta m = 0$

**durch den Ultraschall induzierte Übergänge** , d.h.  $\Delta E = 2\hbar\nu_0$  daraus folgt  $\Delta m = \pm 2$

Die Rate, mit der sich die Besetzung eines Zustands ändert, ergibt sich aus der Summe der Wahrscheinlichkeit für die Prozesse, welche Einfluss auf die Besetzung haben. Dies kann man nach [AP58] und [BR70] wie folgt ausdrücken:

$$\frac{dn_{\frac{3}{2}}}{dt} = -W_{us}(n_{\frac{3}{2}} - n_{-\frac{1}{2}}) + F_{\frac{3}{2}}(n_m) + G_{\frac{3}{2}}(n_m) \quad (6.1)$$

$$\frac{dn_{\frac{1}{2}}}{dt} = -W_{us}(n_{\frac{1}{2}} - n_{-\frac{3}{2}}) + F_{\frac{1}{2}}(n_m) + G_{\frac{1}{2}}(n_m) \quad (6.2)$$

$$\frac{dn_{-\frac{1}{2}}}{dt} = -W_{us}(n_{-\frac{1}{2}} - n_{\frac{3}{2}}) + F_{-\frac{1}{2}}(n_m) + G_{-\frac{1}{2}}(n_m) \quad (6.3)$$

$$\frac{dn_{-\frac{3}{2}}}{dt} = -W_{us}(n_{-\frac{3}{2}} - n_{\frac{1}{2}}) + F_{-\frac{3}{2}}(n_m) + G_{-\frac{3}{2}}(n_m) \quad (6.4)$$

## 6 NMR kombiniert mit Ultraschall

$W_{us}$  steht für die Wahrscheinlichkeit, dass durch den Ultraschall die Besetzung geändert wird und  $n_i$  steht für die Population des i-ten Niveaus.  $F_m$  steht für die Spin-Gitter-Relaxationen des Niveaus m und  $G_m$  für Spin-Spin-Prozesse dieses Niveaus ( $m = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ ). Multipliziert man jede der Gleichungen mit  $\frac{m\mu}{T}$  und summiert über alle m, erhält man folgende Gleichung:

$$\frac{dM_z}{dt} = - \underbrace{\frac{M_z - M_0}{T_1}}_F - \underbrace{2W_{us}[n_{\frac{3}{2}} - n_{-\frac{3}{2}} + n_{\frac{1}{2}} - n_{-\frac{1}{2}}]}_{US-Einfluss} \quad (6.5)$$

Hierbei kann der Term links des Gleichheitszeichens einfach aus der Summe über die Besetzungen verstanden werden, die rechte Seite setzt sich zum einen aus dem Anteil der Spin-Gitter-Relaxationen  $F_m$ , die sich nach Gl. 2.12 durch  $\frac{M_0 - M_z}{T_1}$  beschreiben lässt und dem zur Relaxation beitragenden Teil des Ultraschalls zusammen. Die Summe über alle Spin-Spin-Prozesse  $G_m$  verändert in der Summe über alle Zustände die Energie im Spinsystem nicht und hebt sich damit bei der Summation über die Änderungen auf. Nimmt man nun noch das Verhältnis aus der Boltzmann-Verteilung, welches durch die Spin-Spin-Wechselwirkung aufrecht erhalten wird (im Festkörper gilt  $T_2 \ll T_1$ ), für die Besetzungsdifferenz von  $I = \frac{1}{2}$  zu  $I = \frac{3}{2}$  hinzu:

$$n_{\frac{3}{2}} - n_{-\frac{3}{2}} = 3(n_{\frac{1}{2}} - n_{-\frac{1}{2}}) \quad (6.6)$$

erhält man mit:

$$M_z = \frac{3\mu}{2I}(n_{\frac{3}{2}} - n_{-\frac{3}{2}}) + \frac{\mu}{2I}(n_{\frac{1}{2}} - n_{-\frac{1}{2}}) \quad (6.7)$$

folgende Beziehungen

$$M_z = \frac{10}{2}(n_{\frac{1}{2}} - n_{-\frac{1}{2}}) \quad M_z = \frac{10}{6}(n_{\frac{3}{2}} - n_{-\frac{3}{2}}) \quad (6.8)$$

Diese in Gl.6.5 eingesetzt, ergibt[AP58]:

$$\frac{dM_z}{dt} = - \frac{M_z - M_0}{T_1} - \frac{8}{5}W_{us}M_z \quad (6.9)$$

Löst man die Differenzialgleichung, erhält man daraus den zeitlichen Verlauf der Längsmagnetisierung unter Einfluss des Ultraschalls ( $W' = \frac{8}{5}W_{US}$ ):

$$M_z(t) = \frac{M_0}{1 + W'T_1} + Ae^{-\frac{1+W'T_1}{T_1}t} \quad (6.10)$$

Die Integrationskonstante A hängt von den Randbedingungen für  $t=0$  ab und ergibt sich für den Fall, dass der Ultraschall nach einem 180°-Puls, das heißt  $M(0) = -M_0$  eingestrahlt wird zu:

$$A = -M_0 \left( 1 + \frac{1}{1 + W'T_1} \right) = -M_0 \left( \frac{2 + W'T_1}{1 + W'T_1} \right)$$



	t=0	W=0	t → ∞	W → ∞ (90°-Puls)	W → ∞ (180°-Puls)
$\Delta M$	0	0	$M_0 \left(1 - \frac{1}{1+W'T_1}\right)$	$M_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right)$	$M_0 \left(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}\right)$

**Tabelle 6.1:** Extremstellen für die zu erwartende Differenz  $\Delta M$

und für den Fall, dass der Ultraschall im Anschluss an einen 90°-Puls ( $M(0)=0$ ) eingestrahlt wird zu:

$$A = -M_0 \left( \frac{1}{1 + W'T_1} \right)$$

Diese Betrachtung liefert nun den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung entweder nach einem 180°- oder einem 90°-Puls. Misst man nun die Magnetisierung nach einer festen Zeit  $t$  nach dem 90°- bzw. 180°-Puls einmal mit und einmal ohne Ultraschall, so lässt sich die Differenz wie folgt beschreiben:

nach einem 180°-Puls:

$$\Delta M_z(t) = \underbrace{M_0 \left(1 - \frac{1}{1 + W'T_1}\right)}_{\text{zeitunabhängig}} - \underbrace{M_0 e^{-\frac{t}{T_1}} \left(2 - \frac{2 + W'T_1}{1 + W'T_1} e^{-W't}\right)}_{\text{zeitabhängig}} \quad (6.11)$$

und nach einem 90°-Puls:

$$\Delta M_z(t) = \underbrace{M_0 \left(1 - \frac{1}{1 + W'T_1}\right)}_{\text{zeitunabhängig}} - \underbrace{M_0 e^{-\frac{t}{T_1}} \left(1 - \frac{1}{1 + W'T_1} e^{-W't}\right)}_{\text{zeitabhängig}} \quad (6.12)$$

Für den Spezialfall, dass man sich die Gleichgewichtsmagnetisierung, also den Fall  $t \gg T_1$  ansieht, reicht es aus, den zeitunabhängigen Teil zu betrachten, und man erhält in Übereinstimmung mit [AP58]:

$$\frac{M}{M_0} = \frac{1}{1 + W'T_1} \quad (6.13)$$

In Tabelle 6.1 sind die Extrema für die Differenz eingetragen.

Aus der vorangegangenen Betrachtung wird deutlich, dass die Differenz der Magnetisierungen bzw. der Signalamplituden von den Messungen mit und ohne Schall ein Maß für die Stärke des Ultraschalleinflusses enthalten. Weiter folgt aus der Kalkulation, dass sich für beide Fälle (Gleichgewicht und Ungleichgewicht) der Einfluss des Ultraschalls in einem NaCl-Kristall in der Längsmagnetisierung wiederfinden lassen muss.

Für die folgenden Messungen wurde genau dies als Grundlage für die Beurteilung des Einflusses durch den Ultraschall genutzt. Über eine Inversion-Recovery-Sequenz wurde bei den Messungen an dem NaCl-Kristall jeweils die Längsmagnetisierung einmal mit und einmal ohne Ultraschall bestimmt und die Differenz als Maß für den Ultraschalleinfluss benutzt. Ein Vorteil dieser Methode liegt darin, dass kein Prozess, über den die mechanische Welle die Magnetisierung verändert, im Einzelnen bekannt sein muss, um eine Aussage über die Stärke des Einflusses machen zu können. Bevor nun auf die ersten Messungen an dem NaCl-Kristall eingegangen wird, wird noch eine kurze Einführung in die verwendeten Ultraschalleigenschaften und Größen gegeben.

## 6.2 Ultraschall

Longitudinaler Schall ist eine Druckschwankung, die sich in einem Medium räumlich ausbreitet. Der zeitliche Verlauf an einem Raumpunkt liefert die charakteristischen Größen für den Schall. Mit Hilfe der Fouriertransformation kann jeder Druckschwankung durch ihren zeitlichen Verlauf ein Frequenzspektrum zugeordnet werden. Das heißt, dass jede Druckschwankung durch eine Superposition aus amplitudenmodulierten periodischen Schwingungen dargestellt werden kann und damit die Gesetze aus der Wellenmechanik auf die Ausbreitung von Schall angewendet werden können. Aus diesem Grund spricht man auch von Schallwellen. Schall wird über Frequenzbereiche eingeteilt (siehe Tabelle 6.2).

	Infraschall	Schall(hörbar)	Ultraschall	Hyperschall
Frequenz [Hz]	0-20	20-2·10 <sup>4</sup>	2·10 <sup>4</sup> -1·10 <sup>9</sup>	1·10 <sup>9</sup> <

**Tabelle 6.2:** Einteilung von Schall in unterschiedliche Frequenzbereiche

Die charakteristischen Größen einer Schallwelle, die mit einer Frequenz  $\nu$  ( $\omega = 2\pi\nu$ ) angeregt wird, sind [BS75]:

**Bewegungsamplitude B** Das ist die maximale Auslenkung aus der Ruhelage durch den Schalleinfluss. Betrachtet man eine ebene Welle z.B. in x-Richtung, kann der zeitliche Verlauf der Position x eines Teilchens beschrieben werden durch:

$$x(t) = B \sin\left(\omega\left(t - \frac{x}{c}\right)\right)$$

Hierbei ist die Schallgeschwindigkeit  $c$  die Geschwindigkeit, mit der sich die Druckschwankung im jeweiligen Medium ausbreitet.

**Geschwindigkeitsamplitude U** Das ist die maximale Geschwindigkeit, die ein Teilchen durch die Druckschwankung erfährt. Die Schallschnelle  $v$ , die den zeitlichen Verlauf der Geschwindigkeit der Teilchen an einem Ort beschreibt, ist für eine ebene Welle:

$$\text{Schallschnelle : } v(t) = \frac{dx}{dt} = B\omega \cos\left(\omega\left(t - \frac{x}{c}\right)\right) = U \cos\left(\omega\left(t - \frac{x}{c}\right)\right) \quad U = B\omega$$

**Druckamplitude P** Das ist der maximale Druck, der im Medium durch den Schall erzeugt wird. Der zeitliche Verlauf des Druckes  $p$  an einer Stelle  $x$  einer ebenen Welle in einem Medium mit der Dichte  $\rho$  ergibt sich aus:

$$\rho \frac{d^2x}{dt^2} = B\rho\omega^2 \sin\left(\omega\left(t - \frac{x}{c}\right)\right) = -\frac{dp}{dx}$$

durch Integration über  $x$  bei Normaldruck  $p_0$  zu

$$p(t) = p_0 + P \cos\left(\omega\left(t - \frac{x}{c}\right)\right) \quad P = B\rho\omega^2 c$$

Weitere Eigenschaften, die von dem beschallten Medium abhängen sind:

**Schallgeschwindigkeit  $c$**  Diese gibt die mediumspezifische Ausbreitungsgeschwindigkeit des Schalls an. Es gibt Longitudinal-, Transversale- und Oberflächenwellen. Die Zusammenhänge der materialspezifischen Größen Schubmodul  $G$  und Elastizitätsmodul  $E$  im Festkörper und der Kompressibilität  $K$  bei Gasen<sup>2</sup> und Flüssigkeiten mit den verschiedenen Ausbreitungsgeschwindigkeiten sind:

$$\underbrace{c_{long} = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1 - \mu}{(1 + \mu)(1 - 2\mu)}}}_{\text{Festkörper}} \quad c_{trans} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad \underbrace{c_{long} = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad c_{trans} = 0}_{\text{Flüssigkeiten+Gase}}$$

Da Flüssigkeiten und Gase kein Schubmodul besitzen, können sich auch keine Transversalwellen ausbilden. Eine Besonderheit ergibt sich noch für Schallgeschwindigkeiten in Kristallen. Da hier  $E$  und  $G$  abhängig von der Richtung in Bezug zur Orientierung des Kristalls sind, ergeben sich hier für ein Material verschiedene Schallgeschwindigkeiten.[KL68]

**Schallkennimpedanz  $Z$**  Das ist der Wellenwiderstand des durchstrahlten Mediums. Er ist definiert durch

$$Z = \rho \cdot c$$

Mit den Analogien Druck und Spannung, Schallschnelle und Strom, Schallkennimpedanz und ohmscher Widerstand lässt sich das ohmsche Gesetz der Akustik formulieren:

$$P = U \cdot Z$$

**Schalldämpfung  $\alpha$**  Das ist eine materialspezifische Größe, welche angibt nach welcher Strecke die Druckamplitude durch Energieabgabe ans Medium auf ein e-tel abgefallen ist. Es gilt:

$$\frac{P(z)}{P} = e^{-\alpha z}$$

$z$  ist der Abstand von der Schallquelle.

**Schallstrahlungsdruck  $p_{strahl}$**  Im Mittel herrscht in einem von einer Schallwelle durchstrahltem Medium ein Überdruck, der Schallstrahlungsdruck genannt wird. Er ergibt sich aus der mittleren Energie pro Volumeneinheit, der Schalldichte  $\overline{E}$  zu:

$$p_{strahl} = \overline{p - p_0} = \overline{E} = \frac{1}{2} \frac{P^2}{\rho c^2}$$

---

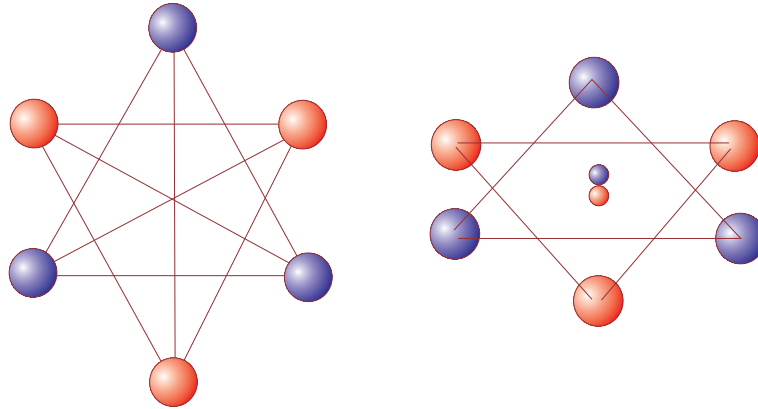
<sup>2</sup>bei kleiner Amplitude

## 6.3 Erzeugung von Ultraschall

Zur Erzeugung von Ultraschall werden Schwinger im Bereich von einigen kHz bis zu einem GHz benötigt. Mechanische Schwinger (Lautsprecherprinzip) können so hohe Frequenzen nur noch schwer erzeugen, weshalb man hierfür den piezoelektrischen Effekt nutzt.

### 6.3.1 Piezoeffekt und die Herstellung von Piezokeramiken

1880 entdeckten die Brüder Pierre und Jacques Curie, dass bestimmte Kristalle (z.B. Turmalin, Quarz) eine Oberflächenspannung ausbilden, wenn sie einem Druck ausgesetzt werden. Dieser Effekt nennt sich Piezoeffekt<sup>3</sup>. Nur Kristalle mit einer polaren Achse zeigen einen Piezoeffekt. Als polare Achse wird eine Achse bezeichnet, deren beiden Enden nicht vertauschbar sind. Das bedeutet, dass sich durch eine 180°-Drehung des Kristallkörpers um eine beliebige zur polaren Achse senkrechte Achse der Kristallkörper nicht zur Deckung mit der ursprünglichen Stellung bringen lässt. Man kann also sagen, dass solche Achsen ein Symmetriezentrum ausschließen. Dies hat zur Folge, dass sich bei einer Deformation entlang der polaren Achse die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen gegeneinander verschieben (siehe Abb. 6.2), und es so zu einer resultierenden Spannung kommt.<sup>4</sup> Der dazu inverse Prozess findet statt, wenn an den beiden Enden einer polaren Achse ei-



**Abbildung 6.2:** Ladungsschwerpunkte verschieben sich durch Deformation des Kristalls

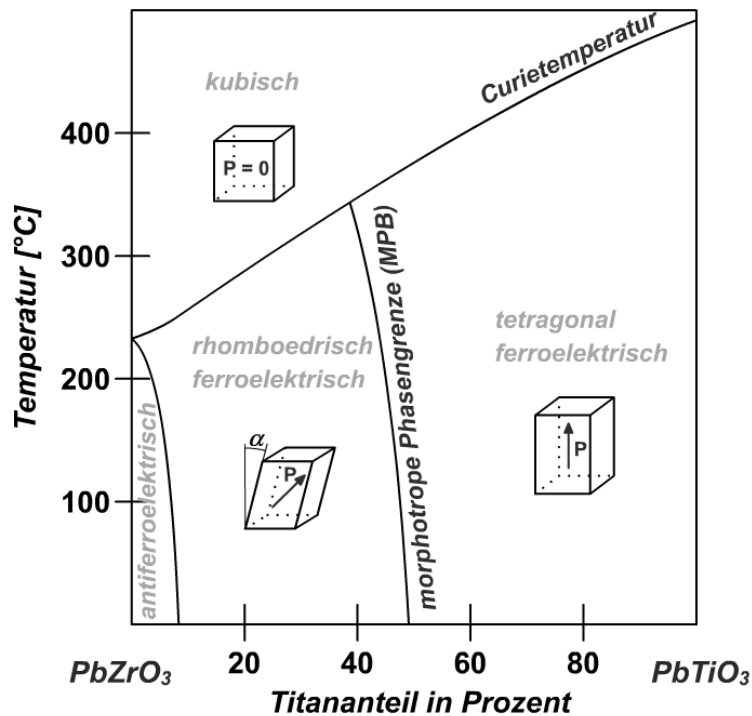
nes piezoelektrischen Kristalls eine Spannung angelegt wird. Entsprechend der angelegten Spannung findet eine Dehnung oder Stauchung entlang dieser Achse statt. Die im Weiteren verwendeten Schallgeber sind Keramiken, die nicht intrinsisch piezoelektrisch nutzbar

---

<sup>3</sup>piezo: gr. für Druck

<sup>4</sup>Die polare Achse ist eher in Hinblick auf den Pyroeffekt von Bedeutung. Während Kristalle mit mehreren polaren Achsen nur piezoelektrische Eigenschaften besitzen, zeigen solche mit nur einer polaren Achse auch noch pyroelektrische und ferroelektrische.

sind, wie einige Kristalle z.B. Turmalin. Ein Beispiel für die am meisten genutzten Keramiken ist das PZT (Blei-Zirkon-Titanat). Durch die Anteile an Zirkon bzw. Titan werden bei dieser Keramik die Kristalleigenschaften festgelegt und je nach Anwendung gewählt (siehe Abb. 6.3). Die Struktur des PZT ist oberhalb der Curietemperatur kubisch und



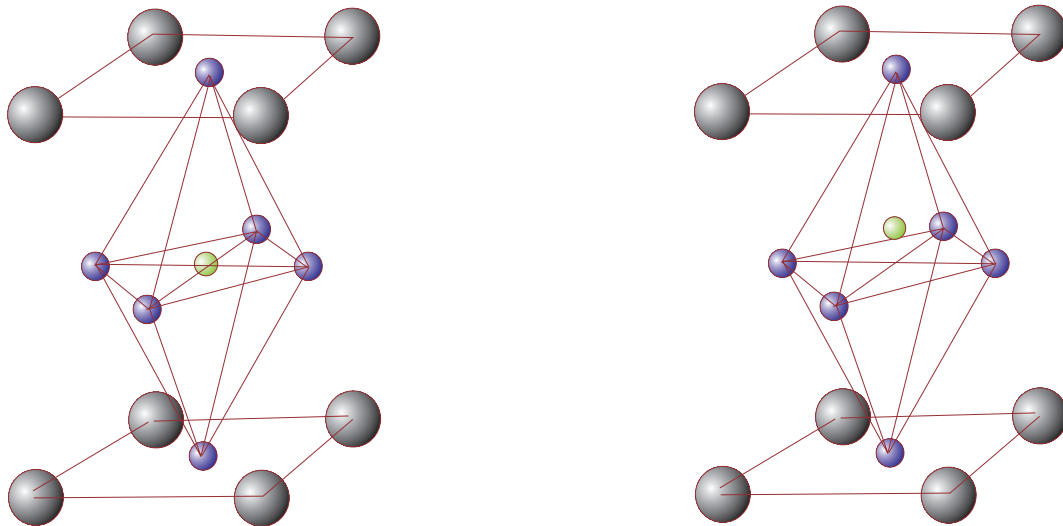
**Abbildung 6.3:** Phasendiagramm von PZT in Abhängigkeit von den Zirkon- und Titan-Anteilen [In06]

das Zirkon- bzw. Titanatom befindet sich in der symmetrischen Mitte, d.h. die Struktur ist elektrisch neutral (siehe Abb. 6.4 links). Fällt die Temperatur unter die Curietemperatur, verschiebt sich die Lage der vorher zentrierten Zr- bzw. Ti-Atome zu einer Seite, was zum einen je nach Anteil an Zr und Ti zu einer tetragonalen oder rhomboedrischen Struktur führt und zum anderen dazu, dass diese Struktur nun einen elektrischen Dipol besitzt (siehe Abb. 6.4 rechts) und damit piezoelektrisch ist. Die hier verwendete Keramik hat eine tetragonale Struktur. Die Herstellung von PZT erfolgt im Wesentlichen in zwei Schritten. In einem ersten Schritt wird durch einen Sinterprozess eine polykristalline Struktur in der gewünschten Form erzeugt. Jede der einzelnen Kristalldomänen besitzt ihre eigene Polarisation, so dass die Keramik im Ganzen unpolarisiert und damit nicht piezoelektrisch ist. Durch Erwärmen der Keramik bis knapp unter die Curietemperatur und Anlegen eines starken elektrischen Feldes werden die Domänen in der polykristallinen Struktur ausgerichtet und damit die Keramik im Ganzen polarisiert. Danach wird das Material wieder abgekühlt und so die Polarisation eingefroren. Jetzt ist die Keramik piezoelektrisch nutzbar.

Die Form der Keramik wird von den jeweiligen Anforderungen bestimmt. Die Anforde-

rungen an die hier im Weiteren verwendeten Keramiken sind im Wesentlichen, dass sie nicht magnetisch sind und dass die mechanische Leistung möglichst hoch bei möglichst geringen Anregungsspannungen ist und die dielektrischen Verluste klein sind. Um dies zu erreichen, nutzt man die Resonanzbedingung, die sich für eine feste Frequenz mit der Dicke des Schwingers ergibt (Eigenresonanz). Die Dicke wird so gewählt, dass sich beim Anlegen einer Wechselspannung eine stehende mechanische Welle im Material ausbildet. Auf diese Weise kommt es zu einer Eigenschwingung der Keramik, welche durch die anregende Wechselspannung gepumpt wird. Die Resonanzbedingung für eine feste Frequenz und der Schallgeschwindigkeit  $c_{Schall}$  im Material folgt aus  $c_{Schall} = \lambda \nu$  für die Dicke  $d = n \frac{c_{Schall}}{2\nu}$  mit  $n \in \mathbb{N}$ . Ist  $n$  größer als eins, heben sich Kontraktion und Ausdehnung gegenseitig auf, womit die Dicke optimal ist für  $d = \frac{\lambda}{2}$ . Die Breite der Resonanz und damit die Güte hängt von der Dämpfung im Material ab.

Für die folgenden Experimente standen Keramiken von 5MHz bis 20MHz zur Verfügung. Auf die individuelle Charakteristik der verwendeten Schwinger wird im Zusammenhang mit dem jeweils verwendeten Aufbau falls notwendig eingegangen .



**Abbildung 6.4:** Dargestellt ist hier die Elementarzelle von Blei-Zirkon-Titanat. Links dargestellt bei einer Temperatur  $T$  größer als die Curietemperatur  $T > T_C$  und rechts bei einer Temperatur  $T < T_C$ .

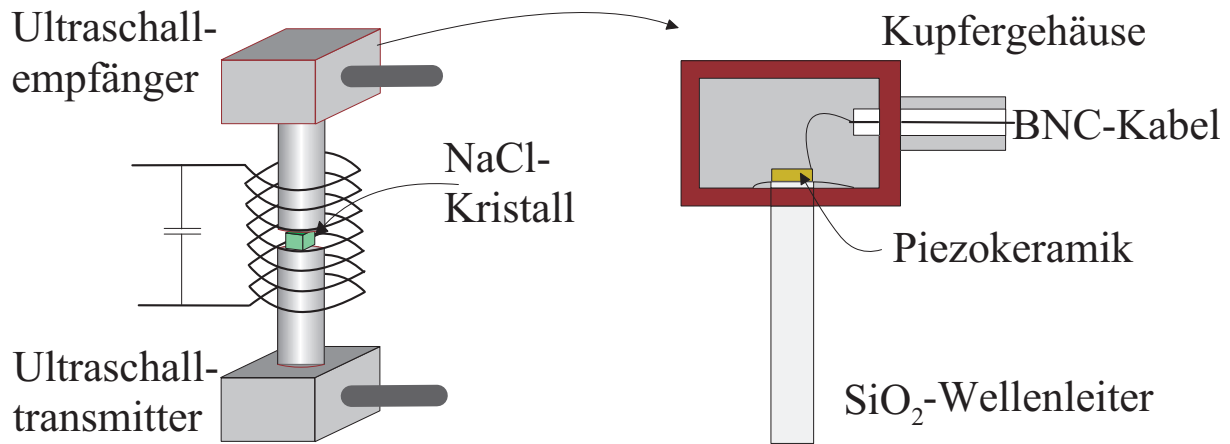
# 7 Messungen an $^{23}\text{Na}$ in einem NaCl-Kristall

Ziel der folgenden Experimente ist es herauszufinden, ob durch den gezielten Einsatz von Ultraschall während einer NMR-Messung neue Möglichkeiten dieser Methode entstehen, und wenn welche. Damit Aussagen über die gewonnenen Daten fundiert und begründbar sind, muss zunächst sichergestellt sein, dass die verwendete Apparatur erwartungsgemäß arbeitet. Ein gutes Testobjekt hierfür ist  $^{23}\text{Na}$  in einem NaCl-Kristall. Zum einen besitzt  $^{23}\text{Na}$  ein Quadrupolmoment, was eine starke Kopplung bedeutet, und zum anderen kann der Ultraschall mit einer anderen Frequenz eingestrahlt werden, als mit der NMR gemessen wird (siehe NAR). Dies hat den Vorteil, dass Schwierigkeiten durch elektronisches Übersprechen ausgeschlossen werden können. Hinzu kommt, dass durch Messungen von Proctor und Robinson [RB56] in Sättigungsexperimenten bekannt ist, dass es bei  $^{23}\text{Na}$  in einem NaCl-Kristall zu einem Einfluss auf die Relaxation durch die Hinzunahme von Ultraschall kommt.

## 7.1 Aufbau

Damit NMR-Messungen unter Einfluss von Ultraschall mit dem bereits beschriebenen Spektrometer durchgeführt werden können, wurde die Apparatur aus den Messungen mit polarisierten Protonen um zwei Ultraschallköpfe erweitert. Die Ultraschallköpfe bestehen aus einer Messingdose, in der sich die Piezokeramik und die elektrischen Anschlüsse befinden und einem Wellenleiter auf den der Schwinger aufgeklebt wurde (siehe Abb. 7.1). Im folgenden Experiment wurde ein Ultraschallkopf zum Senden der Ultraschallwelle und einer zum Empfangen der durch die Probe gestrahlten Ultraschallwelle benutzt. Die Kontrolle durch das Aufzeichnen der durchstrahlten Ultraschallwelle ist nicht notwendig, stellt aber eine direkte Kontrollmöglichkeit über das Verhalten des Ultraschalls dar.

Die Probe, in diesem Fall ein NaCl-Einkristall, wurde für eine möglichst dämpfungsarme Ankopplung direkt auf den Wellenleiter des Transmitters mit Epoxidharz geklebt. Die Dicke der Klebeschicht wird im Wesentlichen von der Rauigkeit der Oberfläche des Wellenleiters bestimmt und liegt zwischen  $3\text{-}20\mu\text{m}$ . Bei einer Wellenlänge von  $\lambda=300\mu\text{m}$  und einer  $20\text{MHz}$  Schallwelle in  $\text{SiO}_2$ , dem Material des Wellenleiters, liegt die Dicke unter  $\frac{\lambda}{4}$  und trägt somit nicht entscheidend zum Transmissionsverhalten bei. Die Impedanzen vom NaCl und  $\text{SiO}_2$  liegen dicht beieinander, womit eine gute Transmission vom Wellenleiter in die Probe gewährleistet ist. Der Wellenleiter des als Schallmonitor verwendeten



**Abbildung 7.1:** Links ist schematisch der Schwingkreis mit zwei Ultraschallköpfen dargestellt, rechts ist der Aufbau eines Ultraschallkopfes dargestellt.

Ultraschallkopfes wurde über einen Ölfilm an die andere Seite des Kristalls angekoppelt. Der Schwingkreis mit den beiden Ultraschallköpfen wurde dann als Ganzes in die Raumtemperaturbohrung des Magneten eingeführt, in dem ein Feld von 0,9T herrschte.

## 7.2 Ablauf der Messung

Zur Überprüfung, ob durch den Schall Einfluss auf das Kernspinensemble genommen werden kann, wurde in diesem Fall die  $T_1$ -Zeit als Messgröße gewählt. Zur Bestimmung von  $T_1$  wurde die Inversion-Recovery-Sequenz benutzt. Mit einem  $180^\circ$ -Puls wurde die Magnetisierung invertiert, worauf der Kristall einem 1s langem Ultraschallpuls ausgesetzt wurde und dann wurde die Magnetisierung mit einem  $90^\circ$ -Puls abgefragt (siehe Abb. 7.2). Bevor die nächste Messung mit einem  $180^\circ$ -Puls gestartet wurde, ist eine Zeit von 20s gewartet worden, damit das System vor jeder Messung im Gleichgewicht ist und damit konstante Messbedingungen gegeben sind. Zum direkten Vergleich der Relaxationszeiten



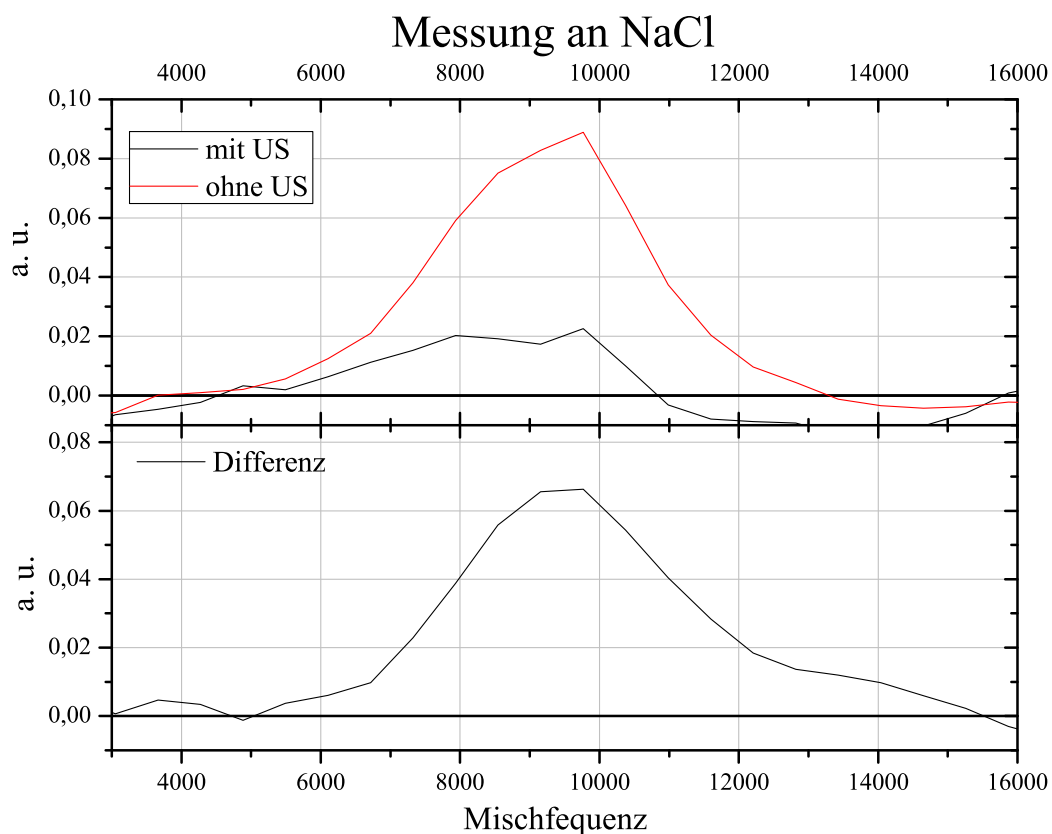
**Abbildung 7.2:** Messsequenz zur Bestimmung der  $T_1$ -Zeit mit und ohne Ultraschall mit einer Inversion-Recovery-Sequenz in die die Ultraschalleinstrahlung wie abgebildet integriert wurde.



mit und ohne Ultraschall wurden alternierend Messungen mit Ultraschallexposition und ohne durchgeführt. Zur Rauschreduktion wurden über 50 Einzelmessungen gemittelt. Die Datenanalyse wurde wie in Kapitel 5.4 beschrieben durchgeführt und auch hier die Differenz in den Spektren ausgewertet. Zur Analyse des Einflusses wurden Messungen mit Schallfrequenzen in einem Intervall von 10kHz um die doppelte Resonanzfrequenz durchgeführt und dabei die Anregungsspannungen variiert.

## 7.3 Ergebnisse

Der größte Einfluss auf die Magnetisierung konnte, wie aus der Theorie zu erwarten war, bei der größten Anregungsspannung mit der doppelten Lamorfrequenz festgestellt werden (siehe Abb 7.3). Die Differenz zeigt den gleichen Verlauf wie die NMR-Resonanzkurve der Natriumkerne, wodurch von einer kollektiven Abschwächung bzw. einer Veränderung der Relaxationzeit  $T_1$  ausgegangen werden kann. Desweiteren konnte kein Einfluss festgestellt werden, wenn mit einer anderen Frequenz als der doppelten Lamorfrequenz eingestrahlt wurde. Dies spricht ebenso für einen Resonanzeffekt mit dem Kernspinensemble. Mit diesen Messungen konnte gezeigt werden, dass zum einen die hier verwendeten Ultraschallköpfe ausreichend viel Leistung in den Kristall bringen konnten und zum anderen, dass das Spektrometer eine ausreichende Empfindlichkeit hat, um den Einfluss durch den Ultraschall nachzuweisen.



**Abbildung 7.3:** Dargestellt (oben) sind die Summenspektren aus 50 Messungen. Rot dargestellt ist das Summenspektrum der Messungen mit und schwarz das ohne Ultraschall ( $\nu_{US} = 2\nu_0$ ). Unten ist die Differenz aus den beiden Summen dargestellt, die den Unterschied durch den Ultraschall in der Magnetisierung nach einer 1s zeigt.[AS04]

## 8 Messungen an H<sub>2</sub>O in Resonanz

Mit den vorangegangenen Messungen konnte der Einfluss von Ultraschall auf die Spingitter-Relaxation in einem NaCl-Kristall gemessen und damit die cw-Messungen von Proctor und Robinson qualitativ in einem Impulsspektrometer bestätigt werden. Die Beschreibung der Wechselwirkung des Ultraschalls über Wechselfelder durch Abstandsänderungen der Kerne zu ihren Nachbarn ist in fester Materie ein gutes Modell [KK54].

Diese Beschreibung kann jedoch nicht auf Flüssigkeiten angewandt werden, weil sich die Kerne in diesem Fall nicht mehr an einem festen Ort befinden. Die Position eines Kerns kann nur noch statistisch beschrieben werden und damit kann auch der Einfluss durch eine Ultraschallwelle nicht auf die bereits beschriebene Art erklärt werden.

In Flüssigkeiten muss die Überlagerung der individuellen Kernbewegung und der sich durch die Flüssigkeit bewegenden Dichteschwankung betrachtet werden. Im Wesentlichen besteht der Einfluss auf das Kernspinensemble zum einen in der lokalen Druckänderung und zum anderen in einer in die Flüssigkeit eingebrachten Kollektivbewegung. Der Druckunterschied nimmt Einfluss auf die mittlere Stoßfrequenz und die Abstände der Kerne untereinander. Auf diese Art werden die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  beeinflusst. Die Kollektivbewegung führt zu einer Positionsänderung in der Probe bzw. im Magnetfeld, wodurch Einfluss auf die  $T_2^*$ -Zeit analog zur Diffusion genommen wird, wenn Magnetfeldinhomogenitäten vorhanden sind.

Die Bewegung im durchstrahlten Medium entsteht durch die Dämpfung, bei der es zu einem Impulsübertrag kommt. Dieser führt zu einer Bewegung entlang der Ausbreitungsrichtung der Schallwelle. Die Reichweite der kollektiven Bewegung hängt von der Viskosität der Flüssigkeit ab. Bei sehr hoher Viskosität wird durch die hohe Anzahl an Stößen der übertragene Impuls schneller diffus als bei niedriger Viskosität, bei der der Impuls länger seine Richtung beibehält.

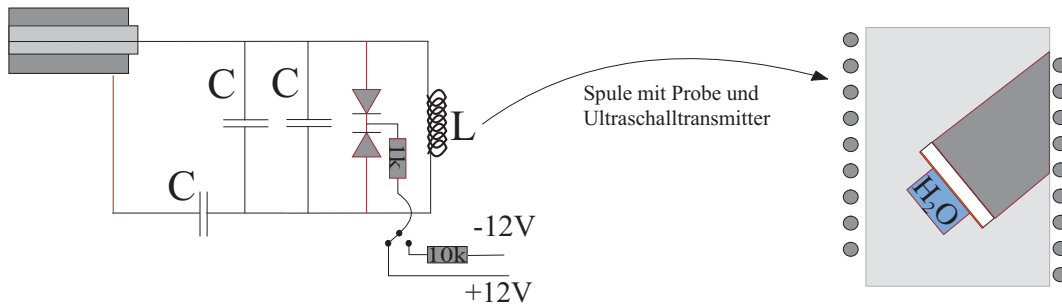
In den folgenden Messungen wird der generelle Einfluss von Ultraschall auf die Magnetisierung in Wasser untersucht.

### 8.1 Aufbau der Messungen an H<sub>2</sub>O

Im Unterschied zu den Messungen an <sup>23</sup>Na muss bei 'resonanten Messungen' an Protonen der Ultraschall mit der Lamorfrequenz eingestrahlt werden, da kein Quadrupolmoment vorhanden ist, und es damit durch das Magnetfeld nur zu zwei Energieniveaus kommt. Dies bringt eine Schwierigkeit mit sich. Die Steuerspannung regt den Transmitter mit der Lamorfrequenz an und damit werden elektromagnetische Wellen von den Hochfre-

quenzkabeln und der Piezokeramik in den Schwingkreis gestrahlt. Dieser schwingt an, transformiert das Signal hoch und verändert auf diese Weise das Besetzungsverhältnis der Protonen in der Probe. Dies führt zu einer Veränderung der Magnetisierung, welche nicht durch die mechanische Einwirkung des Ultraschalls hervorgerufen wird und damit die gewünschte Messung stört bzw. verhindert. Damit dieses elektromagnetische Übersprechen nicht stattfindet, wird der Schwingkreis während der Betriebszeit des Transmitters kurzgeschlossen, wodurch er nicht mehr anschwingen kann. Dies wurde mit der Schaltung in Abb. 8.1 realisiert.

Ein weiterer Unterschied zu den Messungen am NaCl-Kristall besteht darin, dass für



**Abbildung 8.1:** Links ist das Ersatzschaltbild für den Sende- und Empfangsschwingkreis mit Stummschaltung für die Betriebszeit des Ultraschalltransmitters dargestellt. Zwei entgegengesetzt geschaltete Dioden werden, über eine schaltbare Spannung zwischen ihnen, während der Betriebszeit des Ultraschalls durchgeschaltet, d.h. der Schwingkreis ist kurzgeschlossen. Für den Rest der Zeit werden die Dioden gesperrt und arbeiten im Schwingkreis als kleine zusätzliche Kapazitäten. Rechts ist der Teflonzylinder dargestellt um den die Spule gewickelt wurde und in dem die Probe ( $H_2O$ ) mit der Piezokeramik in einer Bohrung platziert wurde.

die Messungen an Wasser die Piezokeramik in direkten Kontakt mit der Probe gebracht wurde. Auch wenn wie in Kapitel 7.1 beschrieben, die Verluste durch die Übergänge klein sind, kann durch den direkten Kontakt der Energietransfer gesteigert werden. Ein Nachteil davon ist, dass die Steuerspannung, welche in Resonanz mit dem Schwingkreis ist, bis in die Spule geführt werden muss. Durch die Leitungen im Schwingkreis ist ein Übersprechen garantiert, was durch die beschriebenen Kurzschlusschaltung verhindert werden soll und wird, wie sich in den Messungen zeigt.

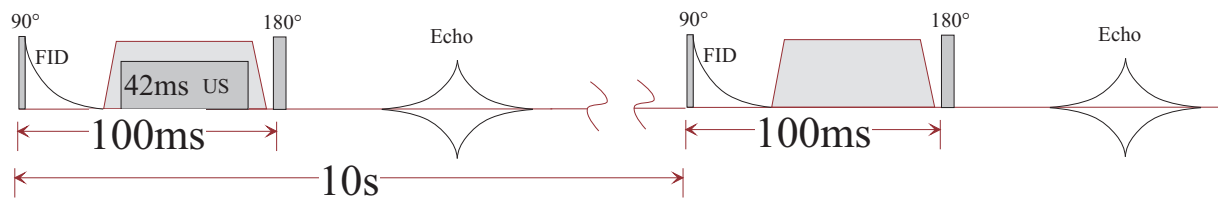
## 8.2 Ablauf und NMR-Sequenz der Messung

Eine Messsequenz, mit der der gesamte Einfluss des Ultraschalls auf die Magnetisierung bestimmt werden kann, ist die Hahn-Echo-Sequenz. Der Einfluss auf die Dephasierungsgeschwindigkeit spiegelt sich in der Linienform des Frequenzspektrums wider, während der Einfluss auf Relaxationzeiten  $T_2$  und  $T_1$  sich kombiniert in der Signalamplitude widerspiegelt (siehe Abb. 3.3). Der Zeitpunkt für das Einstrahlen des Ultraschalls wurde zwischen

dem  $90^\circ$ - und  $180^\circ$ -Puls festgesetzt<sup>1</sup>. Die Messungen wurden wie alle bisher durchgeführten Messungen alternierend, d.h. einmal mit und einmal ohne Ultraschall durchgeführt. Der Schwingkreis wurde bei allen Messungen für die gleiche Zeit mittels der Dioden kurzgeschlossen, auch wenn kein Ultraschall eingestrahlt wurde. Sollte es zu einem Einfluss durch diesen zusätzlichen Schaltprozess kommen, wirkt er sich auf beide Messungen gleich aus und fällt somit bei der Differenzbildung raus. Die Einstrahldauer  $T$  ist ein Kompromiss aus einer möglichst geringen Belastung für den Transmitter, einer maximalen spektralen Breite des eingestrahlten Ultraschalls und einer möglichst großen Signalamplitude bei der Messung des Echos. Die Belastung für den Ultraschalltransmitter darf nicht zu einer zu starken Erwärmung führen, da ansonsten die Temperatur im Innern der Keramik über die Curietemperatur ( $200^\circ\text{C}$  für PZT siehe Kapitel 6.3) steigen kann und damit eine Depolarisierung der Keramik stattfinden würde. Man betreibt ihn daher entweder mit einer kleinen Anregungsspannung oder nur für eine kurze Zeit. Die spektrale Breite des Ultraschalls  $\Delta\nu \propto \frac{1}{T}$  soll möglichst groß sein um eine hohe Wechselwirkungswahrscheinlichkeit zu erhalten.

Für die Signalamplitude  $A$  des Echos gilt  $A \propto e^{-\frac{2\tau}{T_2}}$ , wobei  $\tau$  die Zeit zwischen dem  $90^\circ$ - und dem  $180^\circ$ -Puls ist. Daraus folgt, dass  $\tau$  für eine maximale Echoamplitude so klein wie möglich gehalten werden sollte.

Bei den folgenden Messungen wurde  $\tau = 100\text{ms}$  gewählt und die Einstrahldauer für den Ultraschall auf  $42\text{ms}$  festgelegt. Die Zeit zwischen zwei Messungen betrug  $10\text{s}$ , was bei einer Längsrelaxationszeit von etwa  $2\text{s}$  einer über  $99$  prozentigen Wiederherstellung des Gleichgewichtszustandes entspricht, womit die Messungen als voneinander unabhängig betrachtet werden können. Die Steuerelektronik des Experiments ist in Abb. 8.3 darge-



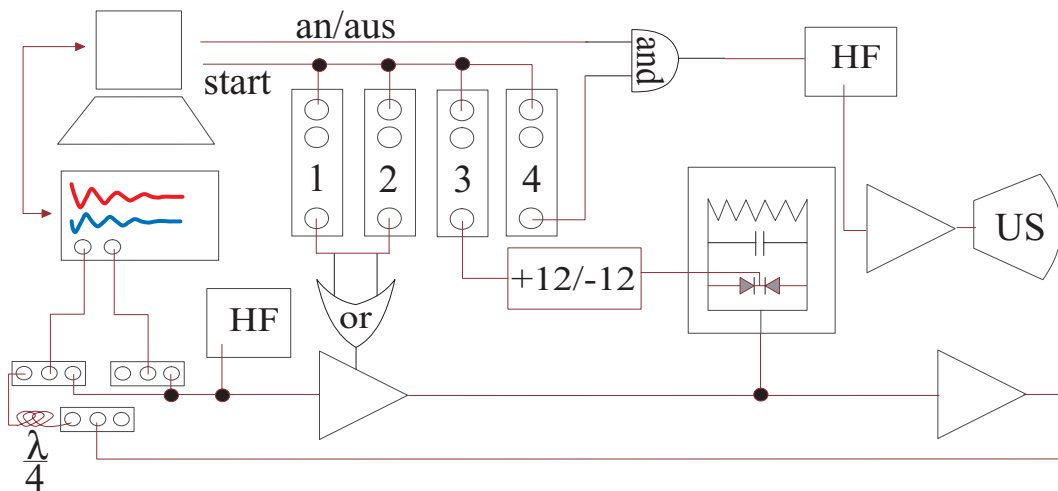
**Abbildung 8.2:** links: Hahn-Echo-Sequenz mit Ultraschalleinstrahlung und Kurzschlussignal, rechts Messung ohne Ultraschall aber mit Kurzschlussignal.

stellt.

Der Ablauf einer Messreihe, bestehend aus einer Messung mit und einer Messung ohne Ultraschall, gestaltet sich wie folgt:

Ein Startsignal wird vom Steuerrechner an die Zeiteinheiten gegeben. Vier unabhängige Zeiteinheiten werden hiermit gestartet (siehe Abb. 8.3). Die erste (1) gibt ohne Verzögerung ein Steuersignal mit der benötigten Länge an den schaltbaren Verstärker. Dieser legt für diese Zeit die von einem Frequenzgenerator kommende Hochfrequenz an den Schwingkreis an und strahlt somit den  $90^\circ$ -Puls ein. Die Zeiteinheit 2 gibt mit einer eingestellten

<sup>1</sup>Ob der Ultraschall vor oder nach dem  $180^\circ$ -Puls eingestrahlt wird, macht für den Fall, dass ohne Gradient gearbeitet wird keinen Unterschied. Ungünstig wäre eine Einstrahlung symmetrisch um den  $180^\circ$ -Puls, da sich so möglicherweise durch den Inversionspuls Effekte aufheben könnten.



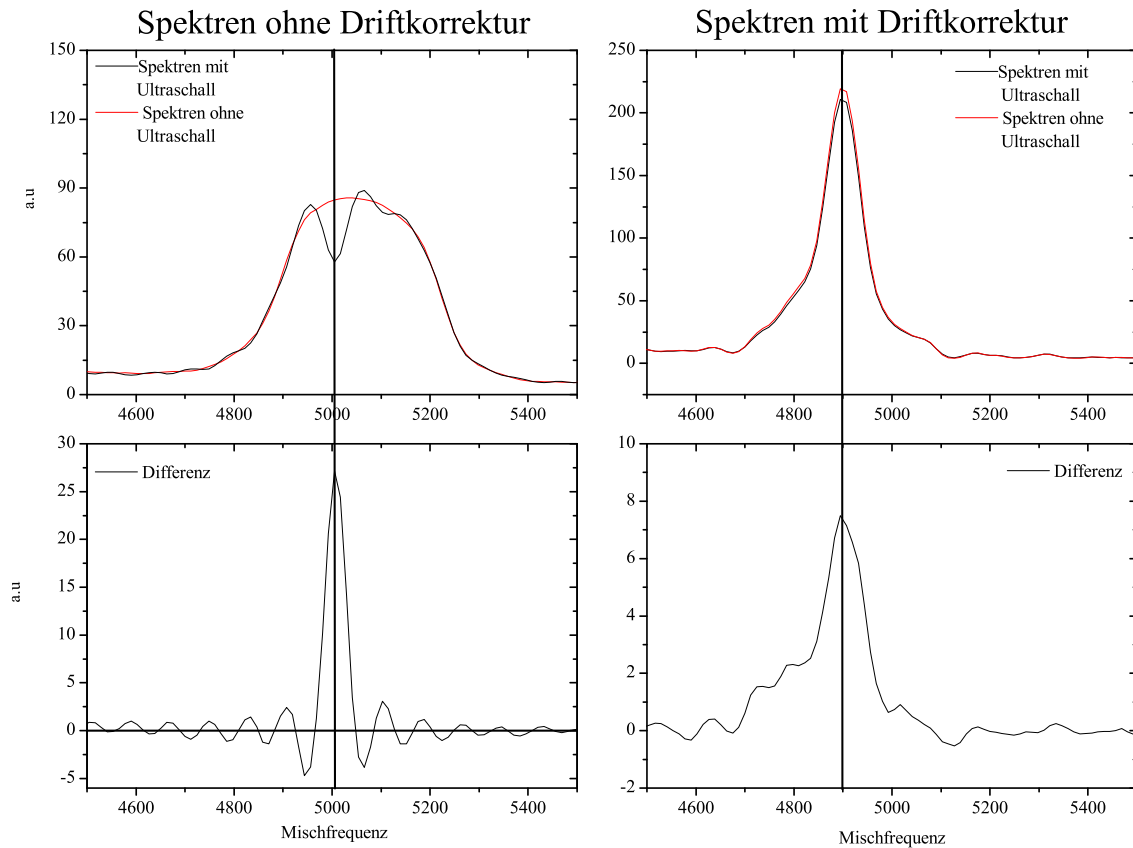
**Abbildung 8.3:** Schematische Darstellung der Puls- und Signalwege für die Messung mit Ultraschall an Wasser.

Verzögerung von 100ms den  $180^\circ$ -Puls auf dieselbe Leitung. Die Einheit 3 schließt mit einer Verzögerung von 50ms für 48ms den Schwingkreis bei jeder Messung kurz, und mit der Einheit 4 wird nach 54ms das Steuersignal für den Ultraschall für 42ms ausgegeben. Die zweite Messung läuft analog nur ohne Ultraschall.

Aufgezeichnet werden die beiden niederfrequenten (siehe Kapitel 4.3.3) Echosignale nach 200ms. Die Daten aus diesen Messungen wurden nicht mit Hilfe der Quadratur ausgewertet, sondern es wurde der Betrag der fouriertransformierten Zeitreihen betrachtet. Der Grund hierfür liegt darin, dass der Auslesepuls nur auf einige  $\mu s$  genau vom Steuerrechner ausgegeben werden kann und es somit zu einer Verschiebung des Echos in der aufgezeichneten Zeitreihe kommt. Dies ist für die gewünschten Messgrößen irrelevant, führt aber zu einer Phasenverschiebung der Spektren nach der Fouriertransformation, was bei einer Summation nach Benutzen der Quadratur zu einer Auslöschung des Signals führen würde. Die Messungen wurden bei einem Feld von 0.25T durchgeführt. Der Ultraschall wurde mit der Lamorfrequenz von 10MHz und einer Anregungsspannung von 40V-SS betrieben.

### 8.3 Messergebnisse und Interpretation der Daten

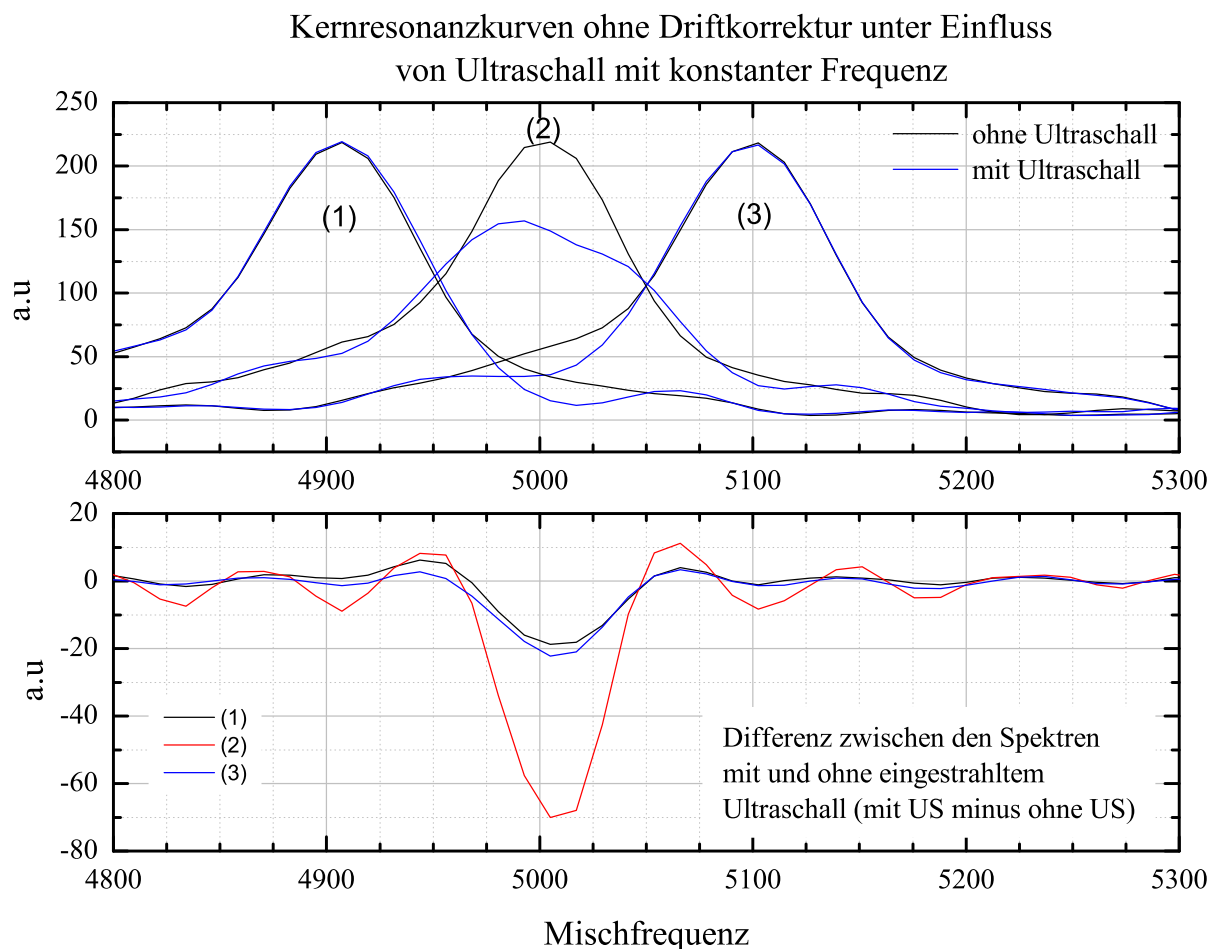
In Abb. 8.4 sind die Frequenzspektren aus der Summe über 500 Messungen mit und 500 ohne Ultraschalleinstrahlung an Wasser dargestellt. Die Messdauer betrug somit  $10^4 s$ , das heißt bei einem Drift von 0.033Hz/s verschiebt sich die Lamorfrequenz während der Messung um 330Hz. In der linken Spalte sind die Spektren ohne Driftkorrektur und rechts mit Driftkorrektur aufgetragen. In der unteren Reihe sind die jeweiligen Differenzen zwischen den Spektren mit und ohne Ultraschall dargestellt. Bei den Messungen ohne Driftkorrektur entspricht die Differenz einer sinc-Funktion, deren Linienform durch die Länge der aufgezeichneten Zeitreihe, in diesem Fall 25ms, bestimmt ist. Die Differenz der



**Abbildung 8.4:** Das Diagramm oben links zeigt die Summe über 500 mit und 500 ohne Ultraschall, ohne dass eine Driftkorrektur durchgeführt wurde. Darunter ist die Differenz der beiden Messungen dargestellt. Rechts sieht man die Summe über 500 Spektren jeweils mit und ohne Ultraschall mit einer Driftkorrektur, darunter die Differenz der Summenspektren [HM05].

frequenzkorrigierten Spektren zeigt die Linienform der Wasserresonanzlinie. Die dargestellten Spektren zeigen einen deutlichen Einfluss auf die Magnetisierung des Kernspinensembles. Der Einfluss ist maximal, wenn die Frequenz des eingestrahlt Ultraschalls genau mit der Lamorfrequenz übereinstimmt. Dies spiegelt sich gut in der Frequenzabhängigkeit der Amplitude der Resonanzlinie wider (nicht frequenzkorrigierte Spektren). Die Differenzen der frequenzkorrigierten Spektren zeigen die Linienform der Kernresonanzlinie. Hieraus kann man schließen, dass durch die Hinzunahme des Ultraschalls das Kernspinensemble bzw. die Magnetisierung beeinflusst wurde. Würde diese Differenz durch einen von der Kernspinresonanz unabhängigen Prozess in die Spektren eingebracht, müsste durch die Driftkorrektur die Differenz auf 330Hz verbreitert werden und die Linienform wäre unabhängig von der Resonanzlinienform. Eine genauere Analyse der Frequenzabhängigkeit liefert die Betrachtung einzelner Messpakete zu verschiedenen Zeitpunkten der Messung. In Abb. 8.5 sind Summenspektren (nicht frequenzkorrigiert) und die dazu gehörigen Differenzspektren von 50 Messungen aus verschiedenen Zeitspannen während der gesamten Messung dargestellt. Hiermit wird die Frequenzabhängigkeit

des Einflusses auf die Resonanzlinie gezeigt. Die Datenpakete (1), (2) und (3) wurden aus den ersten 50, den mittleren 50 und den letzten 50 Messungen gewonnen. Diese Spektren zeigen alle bei der gleichen Frequenz eine Differenz, welche sich in der Amplitude entsprechend der Frequenzverteilung des NMR-Spektrums verhält. Damit ist die Abhängigkeit von der Magnetisierung in der Probe gezeigt. Mit diesen Messungen konnte jedoch



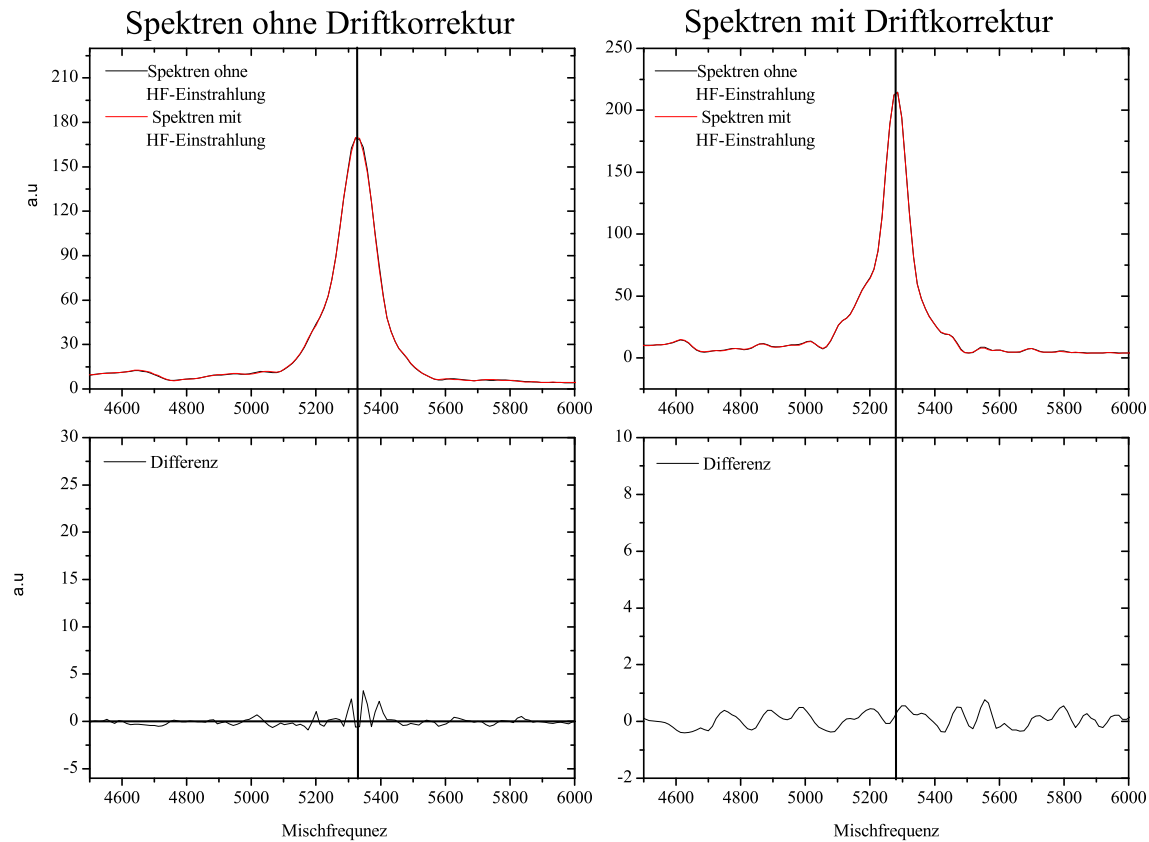
**Abbildung 8.5:** Hier dargestellt sind drei über 50 Messungen gemittelte Spektren jeweils mit und ohne Ultraschall. Die drei Spektren unterscheiden sich im Abstand von der Ultraschallfrequenz von der Lamorfrequenz. (1) US liegt 100Hz über der Lamorfrequenz (2)US liegt auf der Lamorfrequenz (3) US liegt 100 unter der Lamorfrequenz

noch nicht ausgeschlossen werden, dass es trotz der Hinzunahme der Kurzschlusschaltung während der Betriebszeit des Ultraschalltransmitters zu einem Anschwingen des Schwingkreises kam und dadurch die Magnetisierung beeinflusst wurde.

Um dies auszuschließen, wurde das Übersprechen auf den Schwingkreis mit Kurzschlusschaltung und Ultraschall genau bestimmt und eine Messreihe durchgeführt, bei der über eine Sendeantenne eine dem Übersprechen entsprechende Wechselspannung in den Schwingkreis induziert wurde. Bei dieser Messreihe ist demnach elektrisch alles gleich den



Messungen mit Ultraschall, mit dem Unterschied, dass die mechanischen Wellen fehlen. Das Ergebnis ist in Abb 8.6 dargestellt. Weder bei den Messungen ohne Driftkorrektur



**Abbildung 8.6:** Dargestellt sind die Summenspektren aus Messungen, bei denen statt des Ultraschalls ein elektromagnetischer Puls dem Übersprechen entsprechend über eine Sendeantenne eingestrahlt wurde. Die Darstellung ist analog zu der Abb.8.4.

(links) noch bei den driftkorrigierten Messungen (rechts) konnte ein Einfluss auf die Magnetisierung festgestellt werden. Dies bestärkt die Vermutung, dass durch die resonante mechanische Einwirkung auf die Probe die Magnetisierung verändert wird. Offen ist die Frage, auf welche Art das Kernspinensemble beeinflusst wird. Um dies weiter zu untersuchen, wurden weitere NMR-Messungen unter Ultraschalleinfluss mit einem verbesserten Aufbau durchgeführt.



## 9 Experimente an H<sub>2</sub>O mit verbessertem Aufbau

Der oben beschriebene Aufbau zeigt bei dem für NMR-Messungen wichtigen Parameter der Güte  $Q = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{L}{C}}$  Werte von etwa 30-40, was gerade noch tolerierbar ist. Durch die Güte wird die Empfindlichkeit auf die in den Schwingkreis induzierten Signale bestimmt. Ist die Verstärkung durch den Schwingkreis zu klein, kann das Protonensignal nicht mehr vom Rauschband unterschieden werden und NMR-Messungen sind nicht mehr möglich. Die Gründe für die geringe Güte liegen in der Größe der Spule und an den beiden Dioden, welche den Schwingkreis stark dämpfen.

In drei Punkten wurde der Aufbau grundlegend verändert.

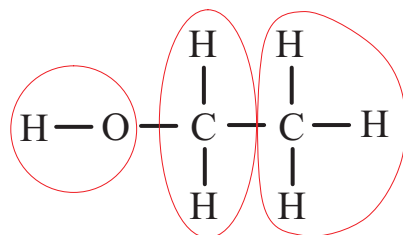
- Eine Möglichkeit, die Empfindlichkeit deutlich zu erhöhen, besteht darin, die Kurzschlusschaltung aus dem Schwingkreis zu entfernen. Damit tritt das Problem des Übersprechens wieder auf, was in einem neuen Aufbau durch verschiedene Schritte minimiert bzw. eliminiert wurde. Die Sende- und Empfangsspule des Schwingkreises wurde statt als Solenoid als Torus gewickelt. In einen Torus kann theoretisch (perfekter Torus) nicht von außen Spannung induziert werden, da es zu jeder Flächennormalen immer eine Entgegengesetzte gibt, wodurch sich die Signale gerade aufheben. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Feldlinien im Torus geschlossen sind und damit die Dämpfung durch umliegendes Metall nicht stattfindet. Das Problem bei einer Torusspule, ist dass es kein homogenes Feld im Inneren gibt. Um einen homogenen Bereich in der Spule zu bekommen, wurde der Torus an der Stelle der Probe begradigt. Die Güte des Schwingkreises mit der Torusspule liegt etwa bei 70.
- Zur Verhinderung des elektromagnetischen Übersprechens wurde die Konstruktion des Ultraschalltransmitters verändert. Angelehnt an die Konstruktion der Ultraschallgeber für das Experiment an dem NaCl-Kristall wurde hier der Transmitter mit Aluminium ummantelt. Im Unterschied zu den älteren Transmittern wurde jedoch die Piezokeramik nicht direkt auf den Wellenleiter (Quarzglasstab) aufgeklebt, sondern auf eine ihn umgebende Aluminiumwand geklebt. Exakt auf der gegenüberliegenden Seite der Wand wurde der Quarzstab für den Transport der Welle zur Probe aufgebracht. Diese Konstruktion bringt zwei entscheidende Vorteile mit sich. Die Piezokeramik ist elektromagnetisch gegenüber dem Schwingkreis isoliert und es kann durch den Kontakt zum Aluminiumgehäuse sehr viel besser Wärme ab-

geführt werden, was eine höhere Leistung im Betrieb ermöglicht. Die Verluste in der Schallintensität bei den Übergängen Keramik-Alu und Alu-Quarz sind sehr klein, da zum einen die Impedanzunterschiede zwischen Keramik, Aluminium und Quarz klein sind, und zum anderen die Klebeschichten dünn gegenüber der Wellenlänge sind, womit eine gute Transmission gewährleistet ist. Eine weitere empfindliche Stelle für elektromagnetische Lecks am Transmitter stellt die Zuleitung dar. Diese wurde in diesem Fall innerhalb eines Aluminiumrohrs bis zum Transmitter geführt und ist somit auch für den Schwingkreis unsichtbar.

- Zur Unterdrückung des Übersprechens wurde gegenphasiges Einstrahlen von elektromagnetischen Wellen genutzt. Analog zur Lärmunterdrückung durch Gegenschall wird hier über eine fest im Raum installierte Sendeantenne hochfrequent und phasenkontrolliert mit der Ultraschallfrequenz gesendet und damit die noch verbleibenden Signale ausgelöscht.

## 9.1 Messungen an Ethanol

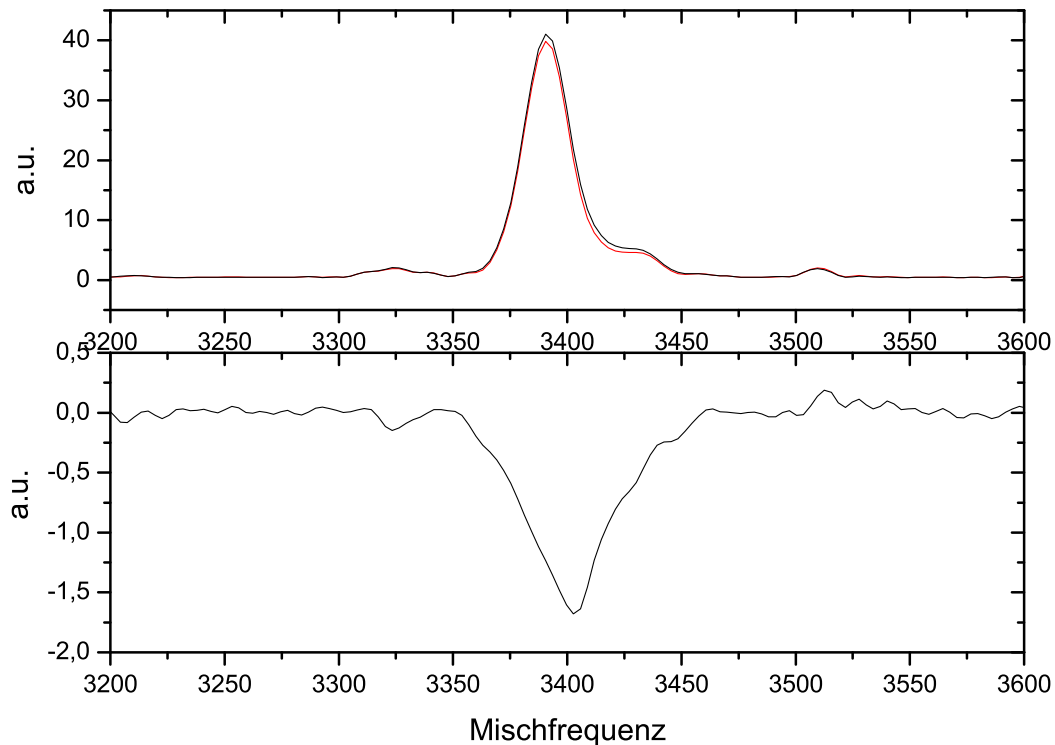
Das Messprinzip ist bei diesen Messungen im neuen Aufbau identisch mit den vorherigen Messungen. Über die Hahn-Echo-Sequenz wird das Echo aufgezeichnet. Der Ultraschall wird zwischen dem  $90^\circ$ - und dem  $180^\circ$ -Puls eingestrahlt. Der Ultraschall wird 50ms nach dem  $90^\circ$ -Puls eingestrahlt, das heißt erst nach Abklingen des FID wird die Probe den mechanischen Schwingungen ausgesetzt. Die Anregungsspannung an der Piezokeramik betrug 60V-SS (statt vorher 40V-SS) und die Betriebszeit des Transmitters lag bei 85ms (statt 42ms). Nachdem in Messungen ohne Probe kein Übersprechen festgestellt werden konnte, diente als Probe für die ersten Testmessungen der Apparatur Ethanol. Ethanol wurde hier gewählt, weil sich hier in einem Intervall von 4ppm durch chemische Verschiebung drei Resonanzlinien befinden (siehe Abb 9.1). 4ppm entspricht bei einem Hauptfeld ( $B_0$ ) von 0.9T ( $\Rightarrow$ 19MHz für die Lamorfrequenz) einem Frequenzintervall von etwa 80Hz. Auf diese



**Abbildung 9.1:** Dargestellt ist die Verbindung Ethanol mit den drei verschiedenen Umgebungen der Protonen, wodurch es zur chemischen Verschiebung kommt und drei Resonanzlinien entstehen.

Weise konnte gleichzeitig untersucht werden, ob ein Effekt durch den Ultraschall messbar

ist und wenn, ob er stark frequenzselektiv ist. Auch wenn das hier verwendete Spektrometer nicht die Auflösung hat, um die Frequenzen klar voneinander zu unterscheiden, konnte gezeigt werden, dass bei Ethanol genau wie bei den bereits gezeigten Messungen an Wasser eine Veränderung in der Magnetisierung durch den Ultraschall hervorgerufen wird (siehe Abb. 9.2). Damit war gezeigt, dass die Apparatur im Prinzip funktioniert und

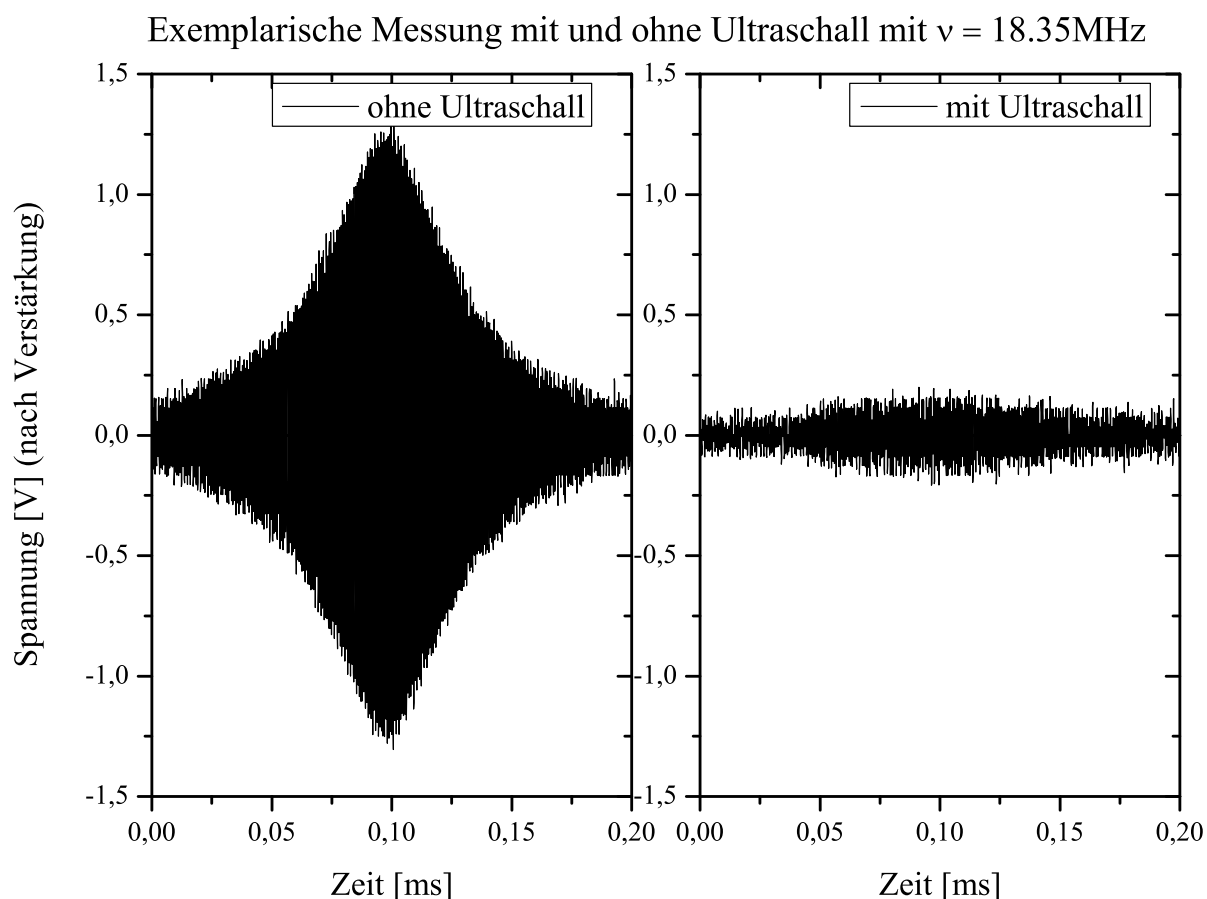


**Abbildung 9.2:** Dargestellt sind oben die Frequenzspektren von NMR-Messungen einmal mit und einmal ohne Ultraschalleinfluss an Ethanol. Für diese Spektren wurde jeweils über 50 einzelne Spektren gemittelt. Im unteren Diagramm ist die Differenz zwischen den beiden Spektren aufgetragen. Die drei Linien des Ethanol können aus diesen Spektren nicht extrahiert werden, weil zum einen die Probe noch Restwasser enthielt und zum anderen keine Eichmessung mit Tetramethylsilan vorliegt.

es konnte mit den weiterführenden Untersuchungen an Wasser begonnen werden.

## 9.2 Detaillierte Untersuchung des Ultraschalleinflusses auf die NMR-Messungen an $H_2O$

Die erste Untersuchung bezieht sich auf das Frequenzverhalten des Ultraschalleinflusses. Koppelt der Ultraschall direkt resonant durch Abstandsvariation an das Kernspinensemble an, sollte der Einfluss auf die Magnetisierung stark von der Frequenz des Ultraschalls abhängig sein. Um dies zu untersuchen, wurde der Ultraschall in Frequenzschritten von 10kHz in einem Bereich von 100kHz um die Lamorfrequenz unter sonst gleichen Bedingungen eingestrahlt. In Abb. 9.3 sind exemplarisch die Zeitreihen einer Messung mit und ohne Ultraschall (18.35MHz) dargestellt und in Abb. 9.4 ist das Ergebnis von allen Messungen an Wasser mit unterschiedlichen Abständen der Ultraschallfrequenz zur Lamorfrequenz dargestellt.



**Abbildung 9.3:** Im Diagramm links ist die Zeitreihe eines Echosignal dargestellt, bei deren Messung kein Ultraschall hinzugenommen wurde. Rechts ist die Zeitreihe eines Echosignal dargestellt, bei deren Messung zwischen  $90^\circ$ - und  $180^\circ$ -Puls Ultraschall mit der Lamorfrequenz eingestrahlt wurde.

## 9.2 Detaillierte Untersuchung des Ultraschalleinflusses auf die NMR-Messungen an H<sub>2</sub>O

Es wird eine starke Frequenzabhängigkeit des Einflusses deutlich. Dass dieser Frequenzverlauf in der Differenzamplitude mit der Kernresonanz zusammenhängt, ist auszuschließen, da die Frequenzverteilung der magnetischen Resonanz etwa bei 100Hz liegt, während die Variation in der Einflussstärke durch den Schall etwa 65kHz auseinanderliegen (siehe Abb.9.4).

Der Grund für diese Frequenzabhängigkeit liegt in den Eigenresonanzen des Transmitters. Bildet sich im Transmitter eine stehende Welle aus, steigt die Energie im Transmitter und damit auch die Energie, welche in die Probe abgegeben wird, womit der stärkere Einfluss bei diesen Frequenzen zu erklären ist. Die Periodizität der Eigenresonanzen ergibt sich aus den jeweiligen Schallgeschwindigkeiten für Aluminium  $c_{alu}$  und Quarz  $c_{quarz}$  und den jeweiligen Laufstrecken in den Materialien  $l_{alu}$  und  $l_{quarz}$ :

$$n = T\nu_{Schall} \quad \text{mit} \quad T = \left( \frac{2l_{alu}}{c_{Alu}} + \frac{2l_{quarz}}{c_{quarz}} \right)$$

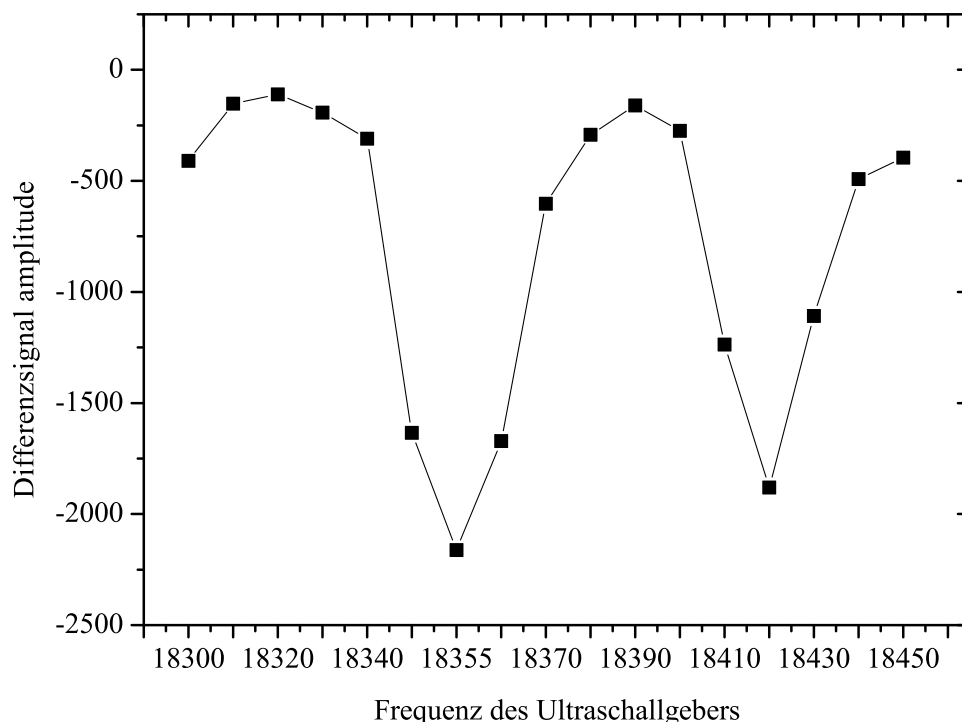
$$\Rightarrow \quad n + 1 - n = T \underbrace{(\nu_{n+1} - \nu_n)}_{=\Delta\nu}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{1}{T} = \Delta\nu$$

Die für den Transmitter spezifische Größe T ist für den hier verwendeten Transmitter  $T=(15.81\pm 0.4)\cdot 10^{-6}s$ , woraus sich ein Frequenzabstand für zwei stehende Wellen zu  $(63\pm 2)kHz$  ergibt, was in guter Übereinstimmung mit der Messung steht.

Abgesehen von dem Resonanzverhalten des Transmitters ist diese Messung eine weitere wichtige Bestätigung, dass die Reduktion in der Echoamplitude durch die mechanische Welle hervorgerufen wird und nicht durch elektromagnetisches Übersprechen, denn die Anregungssignale waren für alle Frequenzen gleich. Ein elektromagnetisches Übersprechen wäre somit auch bei allen Frequenzen gleich. Eine weitere Aussage, die in diesen Messungen enthalten ist, bezieht sich auf die Abhängigkeit des Einflusses von der an die Piezokeramik angelegten Spannung. In Abb. 9.5 ist die Abhängigkeit der Signalabschwächung von der Anregungsspannung und von der Pulslänge aufgetragen.

Die Ausdehnung der Keramik kann als proportional zur Spannung betrachtet werden, da eine maximale Spannung von 60V-SS an den Transmitter gelegt wurde, wodurch der Transmitter nicht in die Grenzbereiche bezüglich seiner Ausdehnung kam und damit ein lineares Verhalten zeigt. Die Ultraschallfrequenz wurde für diese Messungen auf eine der Eigenresonanzen des Transmitters eingestellt und die Larmofrequenz über das konstante Magnetfeld  $B_0$  auf die des Ultraschalls gelegt. Diese Messung zeigt einen linearen Verlauf mit der Anregungsspannung des Ultraschalltransmitters, was mit der Vorstellung, dass es durch die Erhöhung der Auslenkung und der damit verbundenen Erhöhung der Druckamplitude ( $P = B\rho\omega^2c$ ) zu einer schnelleren Relaxation kommt, verträglich ist. Bei den Messungen mit variierender Pulslänge des Ultraschalls zeigt sich bis zu einer Pulslänge von 50ms ebenso das lineare Verhalten, wie es nach der beschriebenen Annahme der sich aufbauenden Bewegung zu erwarten ist und bleibt dann nahezu konstant. Dass es durch ein Verlängern des Ultraschallpulses ab einer bestimmten Pulslänge zu keiner weiteren Erhöhung des Einflusses kommt, kann mit einer erst ansteigenden und dann konstant bleibenden Geschwindigkeit in der Probe erklärt werden. Die Bewegung ist ein akkumu-



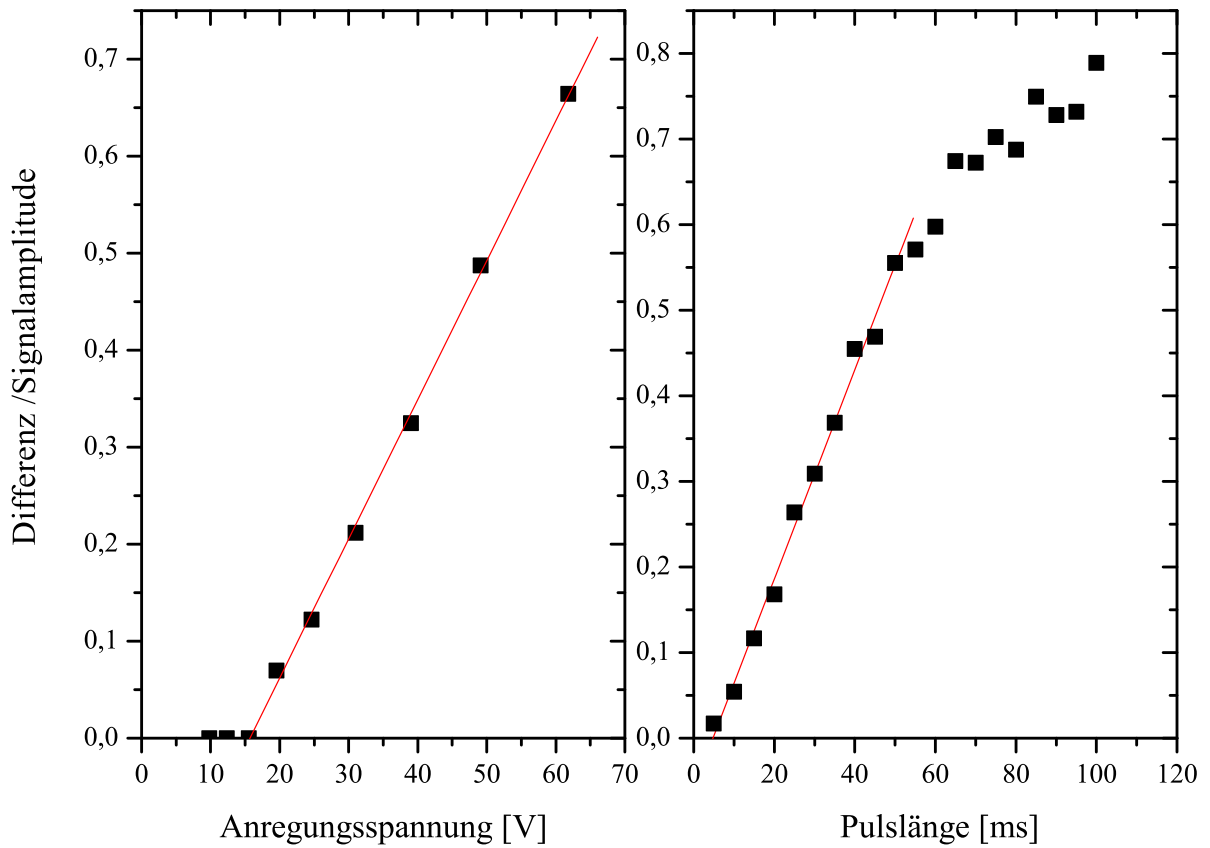
**Abbildung 9.4:** Im Diagramm dargestellt ist der Verlauf der Differenz zwischen den Spektren mit und ohne Ultraschall in Abhängigkeit von der Ultraschallfrequenz.[OS06]

lativer Prozess, der von jeder einzelnen Schwingung unterstützt wird (siehe Dämpfung). Bei sehr kleinen Geschwindigkeiten ist die Reibung bzw. die Viskosität der Flüssigkeit zu vernachlässigen. Steigt jedoch die Geschwindigkeit, macht sich die Reibung durch die Viskosität bemerkbar und es wird sich in der Flüssigkeit ein Gleichgewicht zwischen der Reibungskraft und der Beschleunigungskraft einstellen. Wenn dieses Gleichgewicht erreicht ist, hat man in der Flüssigkeit eine konstante Geschwindigkeit und der Einfluss auf das Signal durch diesen Mechanismus bleibt konstant.

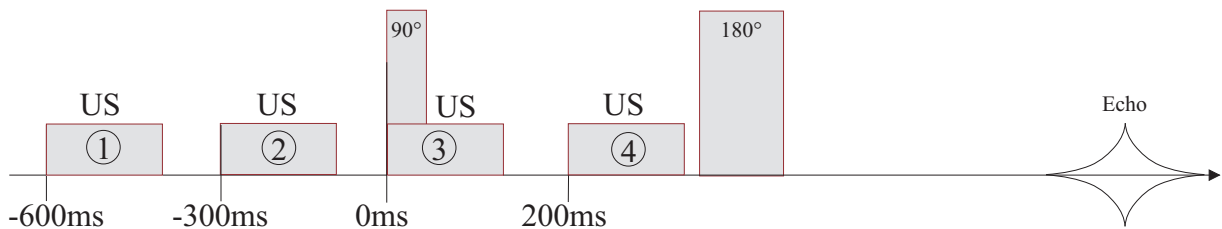
Um diese Vermutung einer eingebrachten Bewegung noch weiter zu bestätigen, wurden Messungen durchgeführt, bei denen der Zeitpunkt des Ultraschalls bezüglich der NMR-Pulse variiert wurde (siehe Abb. 9.6). Wenn es sich um eine Bewegung handelt, sollte diese nicht mit dem Ende des Ultraschalls zum Stillstand kommen, sondern exponentiell an Geschwindigkeit verlieren, da nur noch die geschwindigkeitsabhängige Reibungskraft wirkt. In Abb. 9.7 ist der Einfluss auf die Magnetisierung in Abhängigkeit vom Einstrahlungszeitpunkt dargestellt. Bei dieser Messung wurde mit einer Pulslänge von 50ms und einer Anregungsspannung von 60V-SS gearbeitet. In dem Verlauf ist deutlich zu erkennen, dass es selbst wenn der Ultraschall 200ms vor dem  $90^\circ$ -Puls eingestrahlt wird, zu einer Signalverminderung im Echo kommt. Dies kann zwei Gründe haben. Entweder wird durch den Ultraschall die Gleichgewichtsmagnetisierung reduziert, wodurch zum Zeitpunkt des  $90^\circ$ -Pulses weniger Gesamtmagnetisierung vorhanden ist und damit auch ein kleineres Echo zu erklären wäre, oder die Bewegung, welche durch den Ultraschall in die Flüssig-



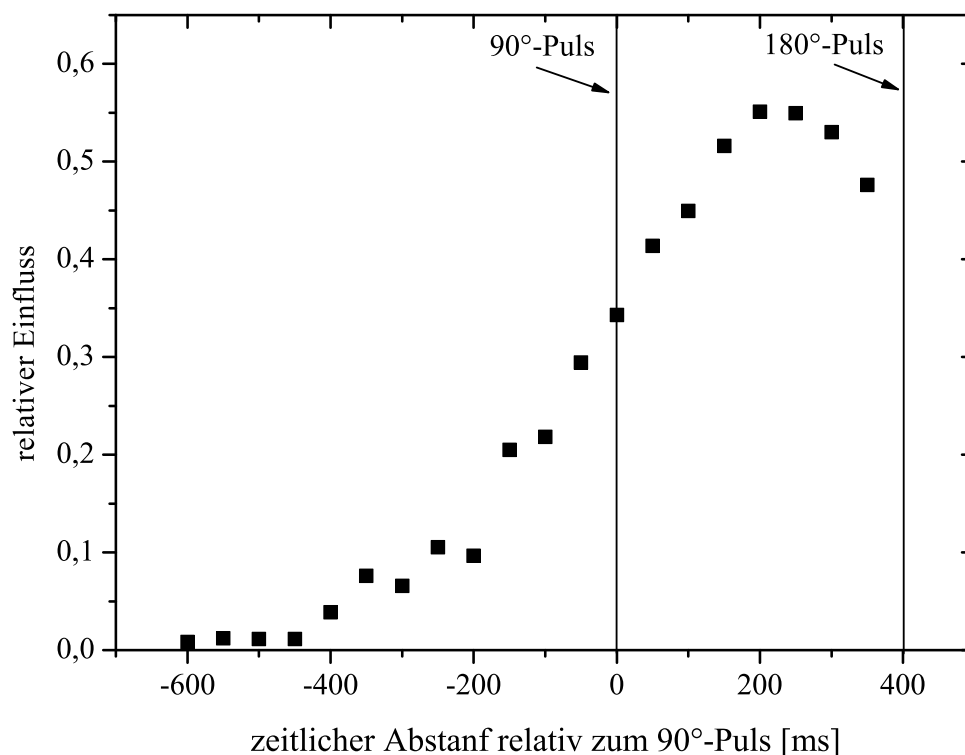
9.2 Detaillierte Untersuchung des Ultraschalleinflusses auf die NMR-Messungen an  $H_2O$



**Abbildung 9.5:** Das Diagramm links zeigt die Differenz normiert auf die Signalamplitude des ungestörten Frequenzspektrums (relativer Einfluss =  $\frac{A_0 - A_{US}}{A_0}$ ) in Abhängigkeit von der Anregungsspannung des Ultraschalltransmitters. Das rechte Diagramm zeigt die Abhängigkeit der normierten Differenz von der Pulslänge des Ultraschalls.[OS06]



**Abbildung 9.6:** Dargestellt sind verschiedene Messungen bei denen der Zeitpunkt für das Einstrahlen des Ultraschalls, bezogen auf den 90°-Puls variiert wurde. Die Zahlen 1 bis 4 stellen voneinander unabhängige Messungen dar.



**Abbildung 9.7:** In der Grafik ist der Verlauf des Ultraschalleinflusses in Abhängigkeit von der Pulsposition relativ zum  $90^\circ$ -Puls aufgetragen. [OS06]

keit eingebracht wurde, ist noch nicht wieder zum Stillstand gekommen und wirkt sich auf diese Weise nachhaltig aus. Erstere Vermutung müsste sich stark in einer  $T_1$ -Messung widerspiegeln, jedoch konnte mit einer Inversion-Recovery-Sequenz kein Einfluss auf die  $T_1$ -Zeit gemessen werden.

Die Vermutung, dass der Einfluss durch eine Bewegung zustande kommt, lässt sich weiter prüfen, indem Messungen an Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Viskositäten durchgeführt werden.

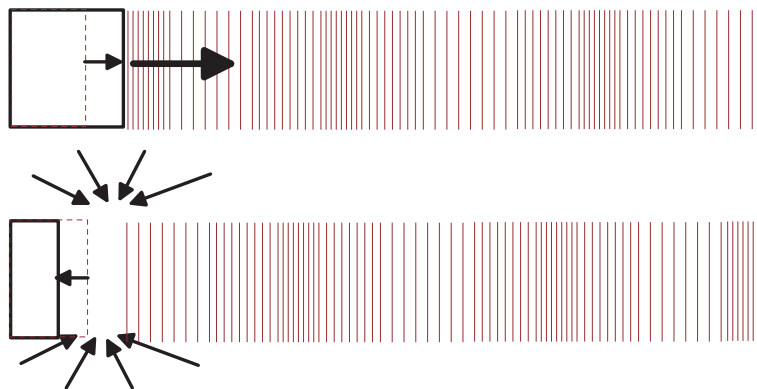
# 10 Messungen an Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Viskositäten

Bevor auf die Messungen an zwei sich in der Viskosität unterscheidenden Flüssigkeiten eingegangen wird, wird noch einmal die Grundidee für die sich in der Flüssigkeit aufbauende Bewegung vorgestellt. Wie bereits in Kapitel 6.2 erwähnt, sind die charakteristischen Größen einer Schallwelle Schallauslenkung, Schallschnelle und Schalldruck. Diese Größen pflanzen sich periodisch in einem Medium fort. Betrachtet man nun eine Schwingung unter der Annahme, dass es keine Dämpfung gibt, wird jede Abweichung vom Grundzustand genau einmal eingenommen und in der Summe sind alle Größen Null. Die Welle würde keine Energie verlieren und würde sich bis ins Unendliche fortpflanzen können. In realen Körpern gibt es immer eine Dämpfung, das heißt einen Energietransfer von der Schallwelle ins Medium, so dass die Schallintensität mit dem Abstand von der Schallquelle immer kleiner wird. In Flüssigkeiten wird die Dämpfung durch die Viskosität  $\eta$  bestimmt, man spricht von einem viskosen Impulsübertrag. Auf diese Weise gibt die Ultraschallwelle einen kleinen Teil (Dämpfung) ihres Impulses mit jeder Verdichtung an das Medium ab. Dieser Impulsteil zeigt zunächst in Richtung der Bewegung und wird dann über Folgestöße in alle Richtungen aufgeteilt. Da der Gesamtimpuls erhalten bleibt, entsteht eine gerichtete Bewegung, deren Geschwindigkeit mit der Anzahl der Schwingungen zunimmt bis sich ein Gleichgewicht mit der Reibungskraft einstellt. Die Reibungskraft  $F_r$  in Flüssigkeiten ist direkt proportional zum Produkt aus Geschwindigkeit und Viskosität ( $F_r \propto v\eta$ ).

Ein weiterer Grund für eine Fließbewegung ist, dass die Verdichtung durch den sich ausdehnenden Schallwellenleiter eine feste Richtung hat, während die Dekompression durch das Zusammenziehen aus allen Richtungen stattfindet (siehe Abb. 10.1). Diese Bewegung bezieht sich jedoch nur auf das Volumen, welches direkt durch den Hub (einige nm) am Schalleiter betroffen ist und wirkt sich nicht auf die weiter entfernten Bereiche aus.

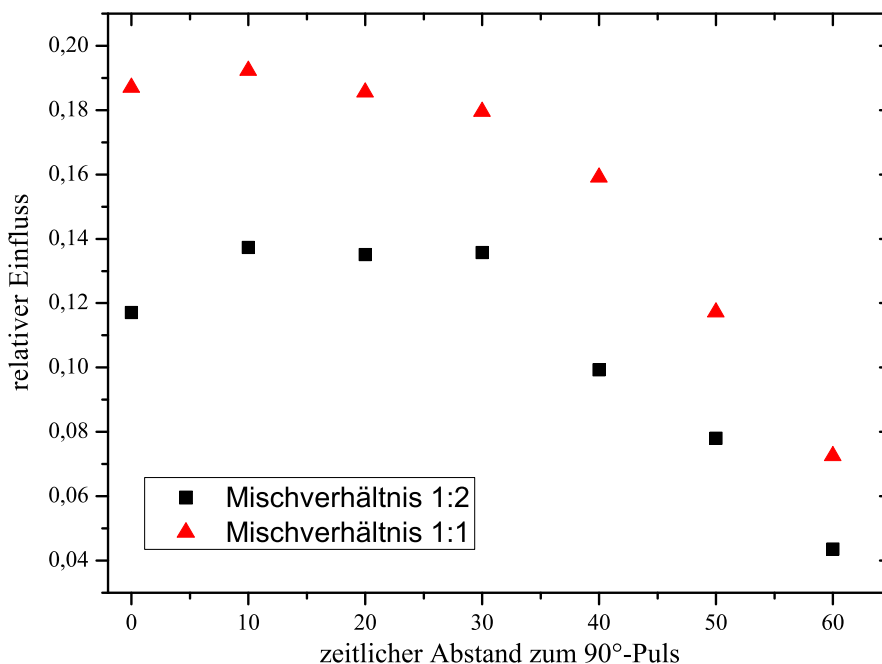
Ist die durch den Impulsübertrag in die Flüssigkeit eingebrachte Bewegung mitverantwortlich für die Signalreduktion bei der NMR, sollte der Einfluss mit steigender Viskosität schwächer werden. Dies wurde anhand von zwei Flüssigkeiten untersucht. Verwendet wurden hier Mixturen aus Wasser und Glycerin mit einem Mischungsverhältnis von 2:1 bzw. 1:1. Gemessen wurde wieder mit einer Hahn-Echo-Sequenz, bei der der Zeitpunkt der Ultraschalleinstrahlung bezogen auf den 90°-Puls variiert wurde. In Abb. 10.2 ist deutlich zu erkennen, dass der Einfluss auf die Signalamplitude bei einer höheren Viskosität kleiner ist. Der Kurvenverlauf über den Zeitpunkt des Einstrahlens lässt vermuten, dass die eingebrachte Bewegung bei höherer Viskosität schneller abklingt. Um dies genau zu untersuchen, müssen ortsaufgelöste Messungen durchgeführt werden, welche mit dem hier zur Verfügung stehenden Spektrometer nicht durchgeführt werden können. Die bisher

10 Messungen an Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Viskositäten



**Abbildung 10.1:** Dargestellt oben ist das Einbringen einer Verdichtung durch das Ausdehnen des Wellenleiters. Unten dargestellt ist die Entstehung einer Verwirbelung am Wellenleiter durch das Auffüllen des freien Volumens, welches beim Zusammenziehen des Wellenleiters entsteht.

vorgestellten Messungen sind immer integrale Messungen über das ganze Volumen.



**Abbildung 10.2:** Aufgetragen ist hier die normierte Differenz in Abhängigkeit von der Position bezogen auf den 90°-Puls von zwei Glycerin-Wasser-Mischungen (1:1 und 1:2)[MR06]

# 11 Ortsaufgelöste Messungen an einem 1.5T Kernspintomographen

Die bisher vorgestellten Messungen konnten zeigen, dass durch die hochfrequente mechanische Einwirkung auf eine Flüssigkeit die Magnetisierung beeinflusst werden kann. Auf welche Weise die Ultraschallwellen Einfluss auf das Kernspinensemble nehmen, ist noch unklar. Die Messungen haben gezeigt, dass die Einflussstärke auf die  $T_2^*$ -Zeit keine starke Frequenzabhängigkeit zeigt. Die Einflussstärke skaliert mit der in das System eingebrachten Energie und sie hängt mit der Viskosität zusammen. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass durch den Ultraschall ein Prozess angestoßen wird, der für eine gewisse Zeit über die Dauer des Ultraschallpulses hinaus bestehen bleibt. Diese durch die verschiedenen Messungen hervorgebrachten Phänomene sprechen für eine kollektive Bewegung in der Probe. Um dies ortsaufgelöst zu untersuchen, wurde ein reduzierter Aufbau für einen Einsatz an einem 1.5T-Kernspintomographen, wie er in der Medizin verwendet wird, konstruiert und zum Einsatz gebracht.

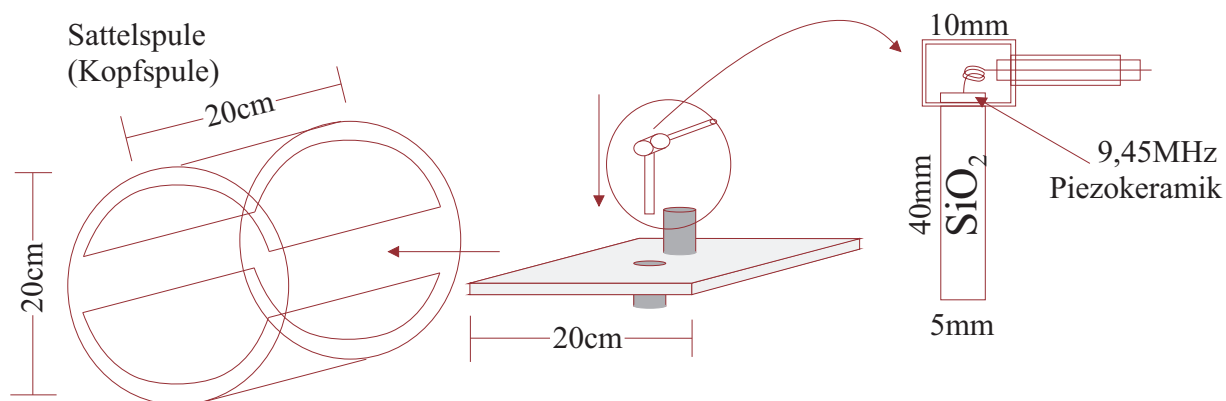
## 11.1 Aufbau für Kernspintomographenmessungen unter Ultraschalleinfluss

Im Wesentlichen besteht der Aufbau aus drei Teilen:

- 1,5T Kernspintomograph von SIEMENS
- Ultraschalltransmitter mit seiner Ansteuerelektronik
- Schaltung zur Synchronisation von Ultraschall mit dem Tomographen

Auf den genauen Aufbau des Kernspintomographen wird im Weiteren nicht eingegangen. Der Ultraschalltransmitter, der hier verwendet wurde, ist vom Prinzip dem bereits Beschriebenen gleich, er ist nur in seiner Dimension kleiner gestaltet worden. Der Grund für die Verkleinerung des Emitters liegt darin, dass im Gegensatz zu den vorherigen Messungen, nicht nur der Wellenleiter, sondern auch der Emitter als Ganzes in die Sende- und Empfangsspule eingebaut wird. Würde man zu viel Metall in die Spule einbringen, würde dem gesendeten Feld zuviel Energie über ins Metall induzierte Wirbelströme entzogen

werden und es würde damit zu starken Störungen bei den Messungen kommen. Die hier verwendete Sende- und Empfangsspule ist eine Sattelspule, wie sie in der Medizin für Aufnahmen am Kopf genutzt wird (Kopfspule).



**Abbildung 11.1:** Schematischer Aufbau für die Messungen mit Ultraschall an einem Kernspintomographen. Links eine Sattelspule (Kopfspule) Mitte: Basisplatte mit einer Bohrung für die Probenbehälter und einem Stativ als Halterung für den Ultraschallkopf.

Dieser Teil wurde ausschließlich aus Teflon angefertigt, da man hier nur kleine dielektrische Verluste hat und sich so keine Protonen im Aufbau befinden, womit er unsichtbar für den Tomographen ist. Rechts: Schematischer Aufbau eines Ultraschallkopfes mit Wellenleiter, Piezokeramik und Gehäuse.

Wie in der Abb. 11.1 dargestellt, wurde in die Mitte der Kopfspule eine Teflonplatte als Basishalterung eingebaut. In dieser Platte befindet sich eine Bohrung, in die die zu untersuchenden Flüssigkeiten mit den dafür angefertigten Teflonhülsen gesteckt werden können. Hinter der Bohrung wird ein Teflonstativ mit dem Ultraschallemitter befestigt. Die Kopfspule mit Basisplatte, Probe und Schallgeber wird mit der Patientenbahre in die Mitte des Tomographen gefahren, wo die Messungen durchgeführt werden.

## 11.2 Synchronisation von Ultraschall mit der NMR-Messung

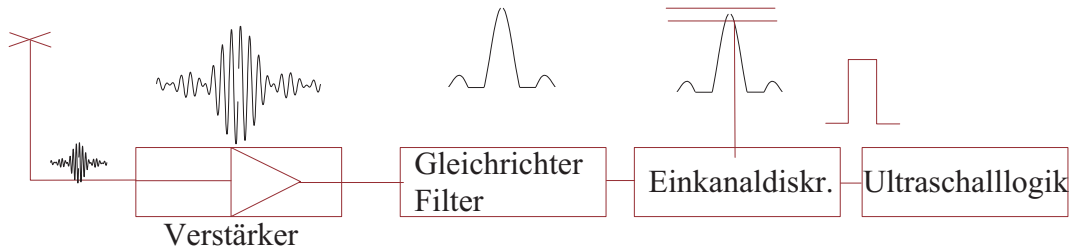
Zur Synchronisation des Ultraschalls mit den entsprechenden NMR-Pulsen wurde zusätzlich eine Hochfrequenzantenne auf der Bahre befestigt, mit der die Hochfrequenzsignale (63MHz bei 1.5T) detektiert werden konnten.

Die Signale, die von der Antenne detektiert werden, werden in einem ersten Schritt mit Breitbandverstärkern verstärkt. Die 90°- und 180°-Pulse liegen auf diese Weise deutlich über dem Rauschen.

Die 63MHz Pulse mit einer sinc-Funktion als Einhüllender haben eine Länge von 1 bis 2ms. Der Grund für die Verwendung von sinc-Pulsen statt Rechteckpulsen liegt in der Tatsache, dass bei der Kernspintomographie eine Raumrichtung phasenkodiert wird und

deswegen eine gut definierte Phasenbeziehung in den jeweils angeregten Schichten vorhanden sein muss, was mit einer sinc-Funktion als Einhüllende gewährleistet werden kann. Darüber hinaus wird durch die sinc-Funktion ein scharf begrenzter Frequenzbereich eingestrahlt, was für eine dünne Schichtanregung notwendig ist.

Im zweiten Schritt werden die Hochfrequenzsignale über einen Gleichrichter und Filter weitestgehend auf ihre Einhüllende reduziert und dann mit einem Einkanaldiskriminator in ein Triggersignal an die Impulslogik für die Steuerung des Ultraschalls umgewandelt (siehe Abb. 11.2) Auf diese Weise konnte ein genauer Startpunkt der NMR-Sequenz be-



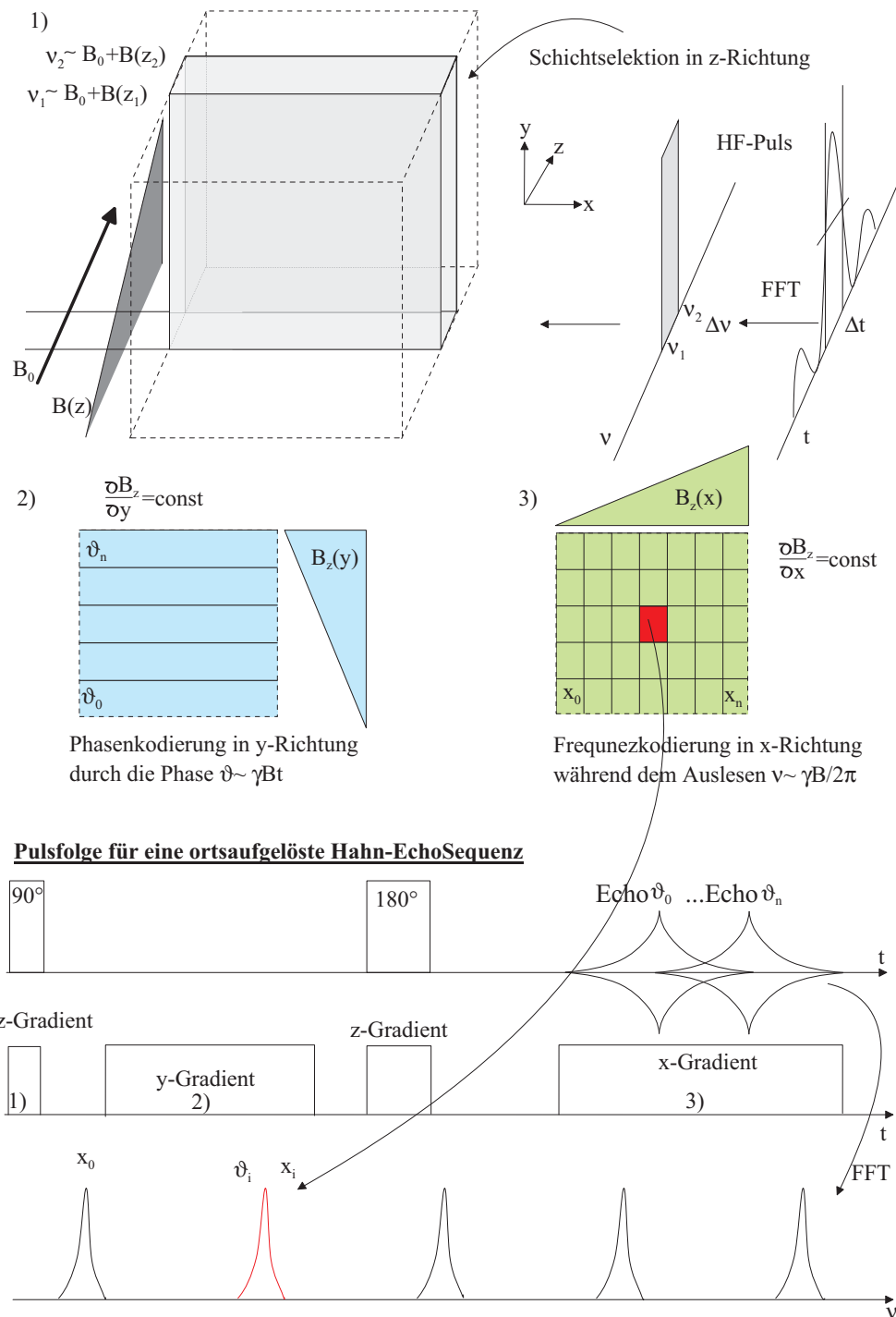
**Abbildung 11.2:** Schematischer Aufbau zur Detektion der Hochfrequenzpulse des Kernspintomographen, damit synchronisiertes Einstrahlen des Ultraschall möglich ist.

stimmt werden und damit der Ultraschall an der gewünschten Stelle in der Pulsfolge eingebracht werden.

## 11.3 Verwendete Messesequenzen und ihre Bilder

Die bei den Messungen verwendeten Sequenzen zeichnen sich durch ihre unterschiedlichen Empfindlichkeiten aus und werden je nach zu untersuchendem Parameter benutzt. Das Grundprinzip ist allen Messungen gleich. Über einen Gradienten in z-Richtung bzw. in Richtung des Hauptmagnetfeldes  $B_0$ , findet eine Schichtselektion statt (siehe Abb. 11.3: 1)). Über die Gradienten in y- und x-Richtung findet über die Phase und die Frequenz eine Punktselektion in der ausgewählten Schicht statt (siehe Abb. 11.3: 2) und 3)). Die Sequenzen, die hier genutzt wurden seien nur genannt ohne genauer auf die zeitliche Abfolge einzugehen: Verwendet wurden eine so genannte EPI-Sequenz (Echo-Planar-Imaging), eine T2-gewichtete-Sequenz und eine T1-gewichtete Sequenz. Unter einer gewichteten Sequenz versteht man eine Pulsfolge, mit der der dynamische Bereich der jeweiligen Relaxationszeiten hervorgehoben wird, während der Rest unterdrückt wird. Der Zeitpunkt für den Ultraschallpuls wurde bei den einzelnen Messungen so gewählt, dass jedes Mal nach der jeweiligen Schichtauswahl in z-Richtung (nach dem  $90^\circ$ -Puls) Ultraschall eingestrahlt wurde.

# 11 Ortsaufgelöste Messungen an einem 1.5T Kernspintomographen

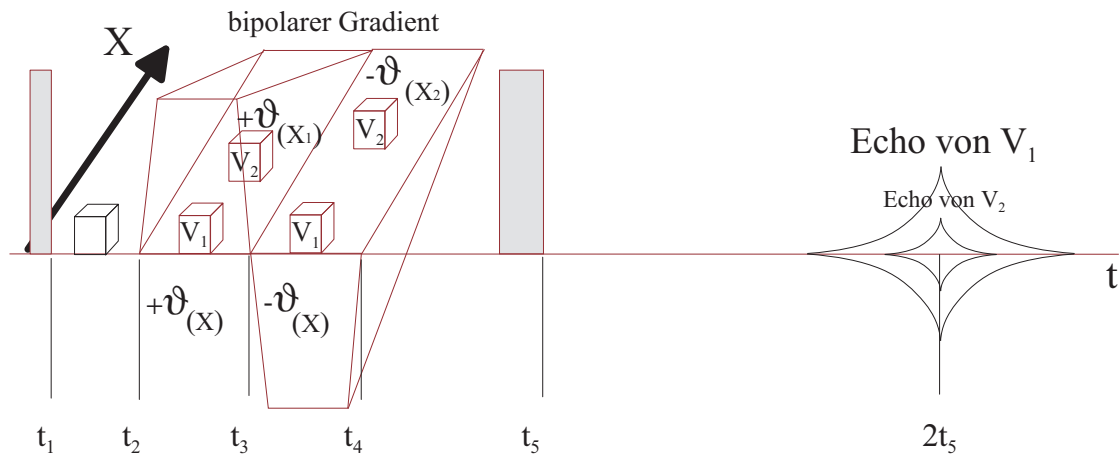


**Abbildung 11.3:** Hier dargestellt sind die Ortskodierenden Schritte in einer Hahn-Echo-Sequenz. 1) Kodierung in z-Richtung, durch selektive Anregung mit einem sinc-Modelierten HF-Puls (Ebene) 2) y-Richtung wird über den Feldgradient in dieser Richtung phasenkodiert (Zeilen in Ebene) 3) durch einen x-Gradient bei der Auslese findet eine Frequenzkodierung in dieser Richtung statt (Feld in Ebene bzw. Voxel)



## Diffusionsmessungen

Möchte man, wie in unserem Fall, nicht nur eine orts aufgelöste Messung der Protonendichte mit den zugehörigen Relaxationsgrößen durchführen, sondern auch noch sensitiv auf Bewegung in der Probe sein, wird die benutzte Echosequenz um einen weiteren bipolaren Feldgradienten zwischen dem  $90^\circ$ - und dem  $180^\circ$ -Puls erweitert (siehe Abb. 11.4). Dieser bewirkt, dass die Protonen in Abhängigkeit des Gradienten und ihres Ortes einmal



**Abbildung 11.4:** Hier dargestellt ist der Einfluss der Bewegung auf das Echo unter Einfluss eines bipolaren Gradienten. Zwei Volumenelemente  $V_1$  und  $V_2$  sind mit ihrer Phase im Bezug zur Umgebung dargestellt.  $V_1$  ist stationär,  $V_2$  bewegt sich in der  $x$ -Richtung. Rechts ist das zu erwartende Echosignal aus den beiden Volumenelementen (Voxeln) qualitativ dargestellt.

eine etwas höhere Frequenz und einmal eine etwas kleinere Frequenz haben. Befinden sich die Protonen in Ruhe, bewirkt diese Schwankung in der Summe nichts. Bewegen sich die Protonen, erfahren sie eine nicht symmetrische Schwankung und erhalten auf diese Weise eine zusätzliche Phase, welche zu einer verminderten Signalamplitude im Echosignal führt (siehe Abb. 11.4). Formal lässt sich das wie folgt erklären. Es sei

- $\Delta G$  die Feldinhomogenität im Probenvolumen
- $G(x)$  ein Gradient in z.B.  $x$ -Richtung für den gilt:

$$\begin{aligned} G'(x, t) &= G(x) & t \in [t_2, t_3] \\ G'(x, t) &= -G(x) & t \in [t_3, t_4] \\ G'(x, t) &= 0 & \text{sonst} \end{aligned}$$

- $V_1$  ein ruhendes und  $V_2$  ein in  $x$ -Richtung bewegtes Teilvolumen der Probe.

## 11 Ortsaufgelöste Messungen an einem 1.5T Kernspintomographen

Für die Phase der Volumina folgt dann:

$$\begin{aligned}\phi(x, t_1) &= 0 \\ \phi(x, t_2) &= -\gamma\Delta Gt_2 \\ \phi(x, t_3) &= -\gamma\Delta Gt_3 - \gamma G(x)(t_3 - t_2) \\ \phi(x, t_4) &= -\gamma\Delta Gt_4 - \gamma G(x)(t_3 - t_2) + \gamma G(x)(t_4 - t_3)\end{aligned}$$

Zum Zeitpunkt  $t_5$  wird ein Inversionspuls ( $180^\circ$ ) eingestrahlt, d.h.  $\phi(t_5) \rightarrow -\phi(t_5)$

$$\phi(x, 2t_5) = -\phi(t_5) - \gamma\Delta G(2t_5 - t_5) - \gamma G(x_1)(t_3 - t_2) + \gamma G(x_2)(t_4 - t_3)$$

Darüber hinaus gilt:

$$(t_3 - t_2) = (t_4 - t_3) = t_b$$

Daraus folgt, dass für unbewegtes Volumen  $V_1$  die Phase nach  $2t_5$  verschwindet und man damit ein Echo erhält. Für die Phase des bewegten Volumens gilt:

$$\phi(x, 2t_5) = (-\gamma G(x_1) + \gamma G(x_2))t_b$$

, wodurch es zu einer Verringerung der Echoamplitude kommt. Diese Phase gilt nur im Gedankenmodell, bei der sich die Position des Volumens spontan ändert und dann wieder ruht. Real gilt:

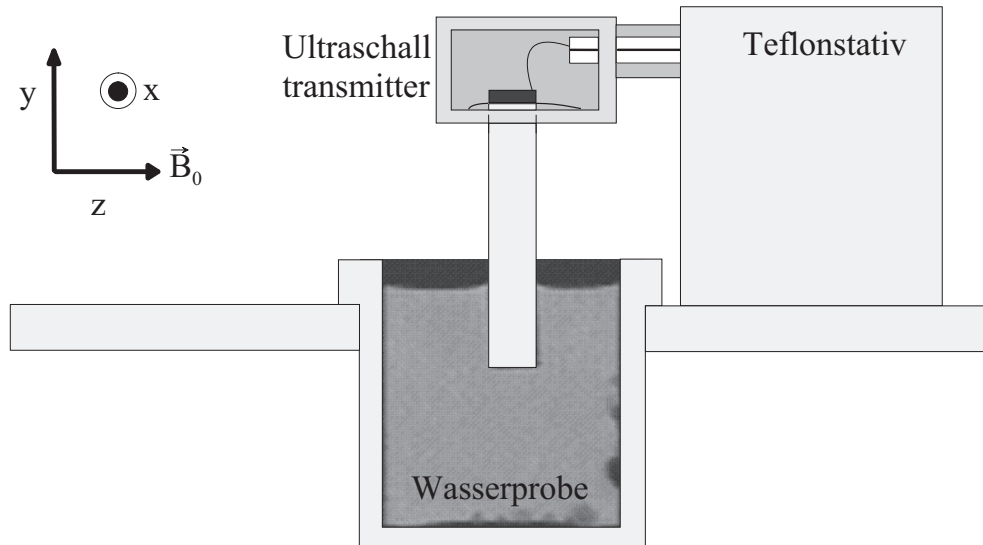
$$\phi(x, 2t_5) = -\gamma \int_{t_2}^{t_3} G(x(t))dt + \gamma \int_{t_3}^{t_4} G(x(t))dt$$

## 11.4 Messergebnisse

Bei den Messungen am Kernspintomographen wurden drei Messreihen durchgeführt. Verwendet wurden eine diffusionssensitive Sequenz, mit der eine Kollektivbewegung untersucht werden kann und eine  $T_2$ - bzw.  $T_1$ -gewichtete Sequenz zur Untersuchung des Einflusses auf die Relaxationszeiten. Vor jeder Messung wurde zur Positionierung der Aufnahmeschichten eine sogenannte „Localizer-Sequenz“ durchgeführt. Die Abb. 11.5 zeigt einen Ausschnitt aus einem mit der Localizersequenz gewonnenen Bild, in das zur Orientierung der Aufbau schematisch eingezeichnet wurde. Die folgenden Abbildungen zeigen jeweils Aufnahmen mit und ohne Ultraschalleinstrahlung. Die Messungen wurden immer direkt hintereinander durchgeführt, ohne die Probe zu verändern. Der einzige Unterschied ist, dass einmal die Messungen mit einer an den Ultraschalltransmitter angelegten Spannung und einmal ohne gemessen wurde.

### 11.4.1 Bewegungssensitive Messungen

Die ersten Messungen, die an einem Tomographen mit Ultraschall durchgeführt wurden, lieferten die in Abb. 11.6 dargestellten Bilder. Hierfür wurde eine Gradienten-Echo-EPI-



**Abbildung 11.5:** Dargestellt ist eine Aufnahme, gewonnen mit einer Localizersequenz, überlagert mit dem schematischen Aufbau. Diese Anordnung wurde in die Kopfspule eingebaut.

Sequenz verwendet. Der bipolare Feldgradient wurde in diesem Fall in Richtung der Wellenleiterachse gelegt, also in Schallausbreitungsrichtung. Die angelegte Spannung lag bei 50V-SS, was in H<sub>2</sub>O einem Schalldruck von unter einem bar entspricht und die Frequenz lag bei 9.45MHz. Der Tomograph misst bei einem konstanten Magnetfeld von 1.5T, was einer Larmorfrequenz von etwa 63MHz entspricht. Die Gradienten liegen zwischen 5 und 10mT<sup>1</sup> pro Meter. In den Grauwertbildern werden die sich in Ruhe befindenen Bereiche hell und die bewegten dunkel dargestellt. Wie aus den vorherigen Annahmen und Messungen zu erwarten war, bildet sich unter dem Schallemitter ein Kanal aus, der auf eine Bewegung entlang des angelegten bipolaren Gradienten zurückzuführen ist. Ein Gradient in der zur Ausbreitungsrichtung senkrechten Achse lieferte keinen messbaren Unterschied, wie es aus den Überlegungen, dass in dieser Richtung keine Bewegung durch den Ultraschall erzeugt wird, zu erwarten war.

Darüber hinaus wurden Messungen an verschiedenen viskosen Flüssigkeiten durchgeführt, die zeigten, dass die Reichweite des Ultraschalleinflusses sinkt während die Intensität mit steigender Viskosität durch die in der Regel damit steigende Reibung zunimmt.

### 11.4.2 T<sub>2</sub>-gewichtete Messungen

Die Bilder in Abb. 11.7 zeigen Messungen, die mit einer auf die T<sub>2</sub>-Zeit sensitiven Sequenz aufgezeichnet wurden. In diesem Fall ist eine Struktur unter dem Schallkopf zu erkennen,

<sup>1</sup>Die Bildauflösung, die mit einem Gradienten in z-Richtung der Stärke 5-10mT und einer HF-Pulslänge von 1-2ms zu erreichen ist, liegt etwa 0,75-1,5mm in dieser Richtung. Die Bewegungsauflösung liegt im Bereich von  $\mu\text{m}$ .

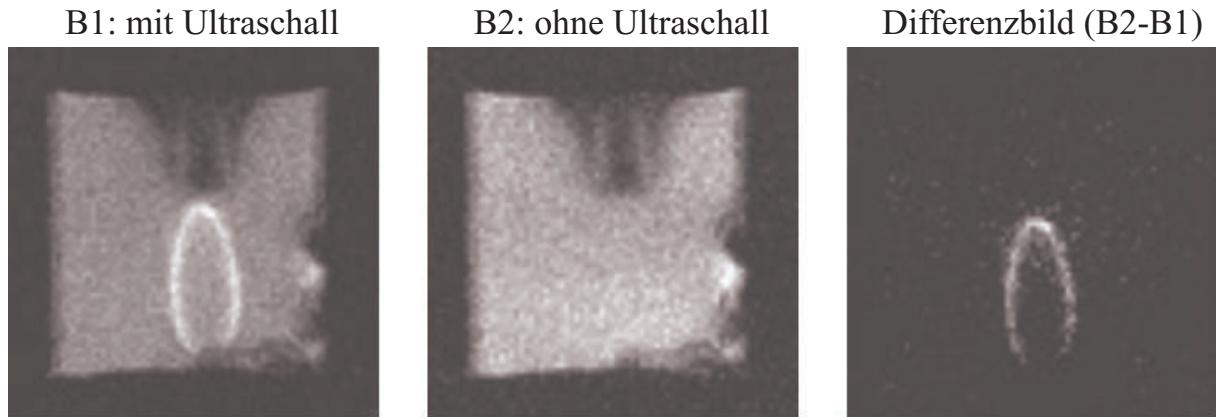


**Abbildung 11.6:** Dargestellt sind hier Aufnahmen mit einer Bewegungsempfindlichen NMR-Sequenz. Bei der Aufnahme B1 wurde der Ultraschall für 30ms mit einer Anregungsspannung von 40V-SS in die Probe eingestrahlt. Aufnahme B2 wurde unter gleichen Bedingungen ohne Ultraschall aufgenommen. Das Bild rechts ist die Differenz der Grauwertbilder B2 und B1.

welche mit den bisher untersuchten Parametern nicht zu erklären ist. Eine genaue Betrachtung der Druckverhältnisse und deren zeitlicher Verlauf müsste bekannt sein, um weitere Studien zum besseren Verständnis durchführen zu können.



**Abbildung 11.7:** Dargestellt sind Aufnahmen, welche mit einer  $T_2$ - gewichtete Sequenz von Wasser aufgezeichnet wurden. Während der Sequenz zu Bild B1 wurde Ultraschall eingestrahlt. Das Bild B2 ist ohne Ultraschall aufgenommen worden und das Bild rechts ist die Differenz der Grauwertbilder B2 und B1.



**Abbildung 11.8:**  $T_1$ -gewichtete Messung an  $H_2O$  unter Hinzunahme von Ultraschall. Während der Sequenz zu Bild B1 wurde Ultraschall eingestrahlt. Das Bild B2 ist ohne Ultraschall aufgenommen worden und das Bild rechts ist die Differenz der Grauwertbilder B2 und B1.

### 11.4.3 $T_1$ -gewichtete Messungen

Die Aufnahmen in Abb. 11.8 sind Bilder, die mit einer auf die  $T_1$ -Zeit sensitiven Sequenz aufgezeichnet wurden. Auch hier bildet sich ähnlich zu den  $T_2$ -Messungen eine Struktur aus, die bisher noch nicht verstanden ist.

## 11.5 Zusammenfassung und Diskussion

Die erfolgreichen Versuche, Protonen-NMR an Metallen mit einer geringen Löslichkeit für Wasserstoff durchzuführen, führten zu der Idee, statt manipulierte Protonen in die Probe einzubringen, die Protonen in definierter Weise zu manipulieren und damit das Spektrum der Messmöglichkeiten der NMR-Messungen zu verbessern oder zu erweitern.

In ersten Messungen an  $^{23}Na$  in einem Natriumchloridkristall konnte mit der Puls-NMR gezeigt werden, dass mit mechanischen Wellen (Ultraschall) Einfluss auf die Gesamtmagnetisierung genommen werden kann. Da hier die theoretische Begründung in Abstandsänderung liegt [KK54], war es fraglich, ob bei einem dynamischen System, wie es Flüssigkeiten darstellen, ebenso durch Einstrahlen von Ultraschall Einfluss auf die Gesamtmagnetisierung genommen werden kann. Mit den hier vorgestellten Messungen an Wasser konnte erstmals<sup>2</sup> gezeigt werden, dass es einen Einfluss gibt. Technische Schwierigkeiten im ersten Aufbau wurden in einer zweiten Iteration des experimentellen Aufbaus behoben, mit dem Erfolg, wesentlich stärker den Einfluss des Ultraschalls nachzuweisen. Dies ermöglichte nun auch die Charakterisierung des Einflusses.

Es konnte nachgewiesen werden, dass der Einfluss mit der Länge des Ultraschallpulses

---

<sup>2</sup>soweit dem Autor bekannt

und mit der Ultraschalleistung zusammenhängt. Desweiteren konnte eine direkte Abhängigkeit von der Viskosität der Flüssigkeit beobachtet werden.

Zur genaueren Charakterisierung des Effekts reichte das im Labor zur Verfügung stehende Spektrometer nicht aus, weshalb ein Kernspintomograph zur Untersuchung genutzt wurde. Ein Kernspintomograph hat den Vorteil, dass zum einen ortsaufgelöst gemessen werden kann und zum anderen größere magnetische Feldgradienten während der Messungen genutzt werden können. Auf diese Art konnte die Vermutung, dass durch den Ultraschall eine Kollektivbewegung in die Probe eingebracht wird, bestätigt werden. Ortsaufgelöste Messungen an verschiedenen viskosen Flüssigkeiten konnten weiterhin bestätigen, dass die Viskosität die Reichweite und Art des Ultraschalleinflusses stark ändert.

Darüber hinaus zeigten Messungen mit in der Medizin angewendeten Messesequenzen ( $T_1$ -,  $T_2$ -gewichtete) eine durch den Ultraschall hervorgerufene Struktur. Durch eine Vielzahl von Tests konnte ausgeschlossen werden, dass dieser Effekt durch etwas anderes als den Ultraschall hervorgerufen wird. Es ist jedoch noch nicht verstanden, welcher Mechanismus die Struktur in den Bildern, welche mit der  $T_1$ - bzw.  $T_2$ -gewichtete Sequenz aufgezeichnet wurden, hervorruft.

Fazit aus diesen Messungen ist, dass durch gezieltes Einstrahlen von Ultraschall während einer NMR-Messung das Spektrum der Kontrastmöglichkeiten zum Beispiel um den Parameter Viskosität erweitert wird.

Damit diese Methode zur Diagnostik bei medizinischen Untersuchungen am Menschen genutzt werden kann, muss gewährleistet sein, dass sie für den Menschen verträglich ist. Die bei diesen Messungen in ein Medium eingebrachte Energie liegt weit unter den erlaubten Grenzwerten. Die Druckamplitude<sup>3</sup>  $P$  liegt bei  $P \approx 1 \text{ bar}$ , was nach heutigem Stand unbedenklich ist.

Damit steht der Nutzung dieser Technik auch in der Medizin prinzipiell nichts mehr im Wege. Die Breite an Möglichkeiten durch dieses Verfahren sind jetzt noch nicht abzuschätzen, weshalb von der Universität Bonn die Sicherung der Schutzrechte eingeleitet wurde.

## 11.6 Ausblick

Der heutige Stand ist, dass das Prinzip der Kombination von Ultraschall und NMR umgesetzt werden konnte. Weitere auf dieser Erkenntnis aufbauende Projekte beschäftigen sich z.B. mit einer Fokussierung des Ultraschalls in ausgedehnten Proben. Durch eine genaue Positionierung des Ultraschalls können Areale selektiv dem Ultraschall ausgesetzt werden und so Anomalitäten möglicherweise genauer charakterisiert und damit spezifiziert werden. Da der Schall auf Dichteschwankungen sehr empfindlich reagiert (Dämpfung, Streuung), ist es denkbar durch ein solches Verfahren Substrukturen, welche von der heutigen Kernspintomographie und Ultraschalldiagnostik nicht aufgelöst werden können, sichtbar machen zu können.

---

<sup>3</sup>Die Druckamplitude wurde in Wasser mit Hilfe von Lichtbeugung an einem durch den Ultraschall erzeugten laufenden Gitter gemessen.[KK69]

Ein anderes auf diesen Ergebnissen aufbauendes Projekt beschäftigt sich mit der Nutzbarkeit der in eine Flüssigkeit eingebrachten Dynamik. Denkbar wäre es, die periodische Bewegung in der Flüssigkeit zu nutzen, um damit gezielt eingebrachte Partikel (Kontrastmittel) zu bewegen. Damit hätte man eine weitere Kopplungsmöglichkeit, Einfluss auf das Kernspinsystem während einer NMR-Messung zu nehmen.





# Literaturverzeichnis

- [AM61] Abragam. A: *Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, 1961
- [AP58] Abragam A., Proctor W.G.: *Spin Temperature*, Phys. Rev. Vol.109/1441 1958
- [AS04] Sameh A.: *Akustische Kernresonanz in kondensierter Materie*, Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn. 2004
- [BH46] Bloch. F: *Nuclear Induction*, Phys. Rev. Vol.70/460, 1946
- [BK80] Biersack J.P., Haggmark L.G., : *A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets*, Nuc. Instr. Meth., 174/257, 1980
- [BL49] Bloembergen N.: *On the interaction of nuclear spins in a crystalline lattice*, Physica XV, no 3-4/386, 1949
- [BR70] Burckersrode W.: *Akustische Kernresonanz in Festkörpern*, Fortschritte der Physik 18/479, 1970
- [BS04] Bommas C.: *Puls NMR mit hyperpolarisierten Protonen in Metallen*, Doktorarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn. 2004
- [BS75] Bergmann, Schäfer: *Lehrbuch der Experimentalphysik*, de Gruyther, Berlin, New York, 1975 (9. Auflage)
- [DL00] Dössel, Olaf: *Bildgebende Verfahren in der Medizin*, Springer Verlag, 2000
- [FA70] Fukushima. E, S.W.B. Roeder: *Experimental Puls NMR*, Addison-Wesly Publishin Co., 1970
- [HF04] Engelbertz A., Bommas C., Anbalagan P., Eversheim, Hartman D.T., Maier K.: *NMR with Hyperpolarised*, Hyperfine Interactions(2004) 159/373, Springer 2005
- [HL85] Horowitz P., Hill W.: *The art of electronics*, Sec. Ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1989

## Literaturverzeichnis

- [HM05] Hartman T.D.: *Resonante Ankopplung von Ultraschall an das Kernspinsystem*, Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn. 2005
- [HN50] Hahn E.L.: *Spin Echoes*, Phys. Rev. Vol.80/580, 1950
- [HR75] Hinterberger F., Ehrlich H.G., Euler K. et al.: *The beam handling system at the Bonn isochronous cyclotron*, Nucl. Instr. And Meth. 130/3353, 1975
- [In06] Wikipedia: <http://de.wikipedia.org/wiki/Blei-Zirkonat-Titanat>, Dez. 2006
- [JN83] Jackson. J.D.: *Klassische Elektrodynamik* 2.Auflage, de Gruyter, Berlin, New York, 1983 350 ff.
- [KK54] Kranendonk, von R.V.: *Theory of Quadrupolar Nuclear Spin-Lattice Relaxation*, Physica XX/781 1954
- [KK69] Kogelnik H.: *Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings*, The Bell System Technical Journal Vol.48 Num.9/2909 1969
- [KL68] Kittel C.: *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenburg Verlag München, Wien 1968
- [KM06] Kowaleski J., Mäler L.: *Nuclear Spin Relaxation in Liquids: Theory, Experiments and Applications*, Taylor und Frabcis, New York, London 2006
- [MK83] Mathews, H.G., Krüger A., Penselin S., Weinig A.: *The new high intensity polarized proton and deuteron source for the Bonn isochronous cyclotron*, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Rev, 213, No.2-3/155, 1983
- [MR06] Morar C.: *Amplitudenänderung des Kernspinechos durch Ultraschall*, Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn. 2006
- [NR99] Press W.H., Teukolky S.A., Vetterling W.T., Flannery, B.P.: *Numerical Recipes in C*, Cambrige University Press, 1999 (504)
- [OH53] Overhauser A.W.: *Paramagnetic Relaxation in Metals*, Phys. Rev. Vol.89/689, 1953
- [OS06] Oehms O.B.: *Wechselwirkung des Kernspinsystems mit Ultraschall in einfachen Flüssigkeiten*, Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn. 2006
- [PL48] Bloembergen N., Purcell E.M., Pound R.V.: *Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption*, Phys. Rev. Vol.73/679 1948
- [RB56] Proctor W.G., Robinson W.A.: *Ultrasonic Excitation of Nuclear Magnetic Energy Levels of  $^{23}\text{Na}$  in NaCl*, Phys. Rev. Vol.104/1344 1956
- [RI36] Raabi. I.I.: *On the Process of Space Quantization*, Phys. Rev. Vol.49/324, 1936

- [SE99] Schüth J., Eversheim P.-D., Herzog P. et al.: *NMR on protons from a polarized cyclotron beam*, Chemical Physics Letters, 303/453, 1999
- [ZR80] Ziegler J.F., Biersack J.B., Littmark U.: *The stopping and range of ions in solids*, Pergamon Press, New York, 1985



# Danksagung

Als aller erstes möchte ich mich bei meinem betreuenden Professor Karl Maier für eine großartige Zeit hier am Institut bedanken. Nicht dass ich das auf das Institut einschränken könnte, haben viele schöne Abende bei ihm zu Hause oder auch mal bei einem kühlen Bier auf einer der Tagungen sehr zu einer hervorragenden Stimmung beigetragen. Nicht nur in fachlichen Fragen, sondern auch und gerade bei menschlichen Fragen stand er stets mit einem offenen Ohr zur Verfügung und wusste einen Rat. Auch wenn ihm nichts schnell genug gehen konnte und es ihm eine besondere Freude war, auf den Misserfolgen der Lieblingsfußballmannschaft rumzureiten, hat er es immer verstanden sensibel mit den verschiedenen Situationen umzugehen und so das Beste aus allem rauszuholen. Besonders bedanken möchte ich mich auch noch für eine wunderbare Zeit in Vancouver, die er mir ermöglicht hat. Kurz und gut, ich möchte mich bei ihm für die Zeit mit einem großartigen Menschen bedanken.

Gleich im Anschluss muss ich mich bei der Frau Maier bedanken, nicht nur für Feste mit fabelhaftem Essen, nicht nur dafür, dass sie genau wie ihr Mann immer und bei allen Problemen und Fragen eine offene Tür hatte, sondern auch dafür, dass sie mit so viel Verständnis immer und immer wieder die Verspätungen ihres Mannes wegen der Studenten erduldet und ihn für uns groß und stark hält.

Bedanken möchte ich mich weiter bei:

Professor P.Herzog für die Übernahme des Korreferats, die vielen Anregungen und die konstruktive Kritik;

P.D.Eversheim für seine unermüdliche Hilfe die Polquelle und das Zyklotron am Laufen zu halten und seine vielen Antworten auf genauso viele Fragen;

Professor R.Kiefl in Vancouver, der mich sehr freundlich und hilfsbereit in seiner Gruppe am TRIUMF aufgenommen hat und durch den ich, während meiner Zeit dort, nicht nur einen weiteren Zweig der Experimentalphysik kennenlernen konnte, sondern auch ein bisschen vom Leben an der 'west coast' miterleben konnte;

C.Bommas, der mit mir viele Nächte am Zyklotron zugebracht hat und mit mir zusammen Stunden und Tage mit einer schier unendlichen Geduld auf Ergebnisse gewartet hat, für seine hilfsbereite und immer witzige Art;

dem Team am Zyklotron, für das unermüdliche Versuchen das Unmögliche doch noch möglich zu machen (Strahlstrom :) ), dafür dass sie sich nicht scheuten, obwohl sie schon Feierabend hatten, doch noch ein Stündchen zu bleiben und zu helfen und für die vielen witzigen und interessanten Gespräche, während der Strahlzeiten;

den Mitarbeitern in den Werkstätten und Sekretariaten für ein immer unkompliziertes, hilfsberechtigtes und freundliches Zusammenarbeiten;

## *Literaturverzeichnis*

den Diplomanden und Dokroranden bei der NMR: Abduliha Samhe, Tyler Hartman, Nouri El-Niladi, Ole Oehms, Carmen Morar, Marcus Radicke, Christian Höhl, Maurice Schlichtenmayer und Meinert Leverenz für die tolle Zusammenarbeit und das Verständnis für einen nicht immer einfachen Andre;

dem Rest der Gruppe Maier: Ingo Müller, Thorsten Staab, Matz Haaks, Volker Fluka, Iris Kohlbach, Bijörn Korff, Christine Negrini, Reza Zamani, Christan Lenk, Andreas Orth, Judith Fingerhut, Poornima Anbalagan, Benedikt Klobes, Patrick Eich, Hilke Hattermann, Katrien Huysmanns und Hr.Habenstein für ein angenehmes Arbeitsklima und viel Spaß;

meinen Freunden, die mir die Zeit neben der Uni verschönert und so zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben;

Lasse und Birgit für die viele Mühe, die sie sich beim Korrigieren der Arbeit gegeben haben und für alles Andere;

und zu guter letzt meiner Mutter und meinen Geschwistern für das, was sie sind, meine Familie, ohne die meine Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Danke an Alle!

Andre Engelbertz Dezember 2006