
^1H -NMR & RESONANTER ULTRASCHALL
IN EINEM KOLLOID AUS $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$

von

Jessica Annette Mende

Diplomarbeit in Physik

angefertigt am

Helmholtz - Institut für Strahlen- und Kernphysik

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

12. März 2008

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

Referent: Prof. Dr. Karl Maier
Korreferentin: Prof. Dr. Ulrike Thoma

Für meine Mutter und meine Schwester

Inhaltsverzeichnis

Einführung	1
1 Theorie	5
1.1 NMR	5
1.1.1 Kernspinresonanz	5
1.1.2 Relaxation	7
1.2 Blei-Zirkonat-Titanat	11
1.2.1 Ferroelektrika	12
1.2.2 Piezoelektrischer Effekt	13
1.2.3 Blei-Zirkonat-Titanat	15
1.3 Der Ultraschall	18
1.3.1 Charakteristika des Ultraschalls	18
1.3.2 Ultraschallerzeugung	19
1.3.3 Herstellung von Piezokeramiken	20
1.4 Akustische Sättigungs-NMR	21
2 Aufbau und PZT-Proben	25
2.1 Der supraleitende Magnet	25
2.2 Die Helmholtzspulen	25
2.3 NMR-Elektronik	26
2.4 NMR-Antenne und Ultraschallemitter	28
2.4.1 NMR-Antenne	28
2.4.2 Ultraschallemitter	29
2.5 Probenherstellung	30

3 Messungen und Ergebnisse	33
3.1 NMR-Messungen an PZT-Suspensionen	33
3.1.1 Inversion-Recovery-Sequenz zur T_1 -Zeitmessung	33
3.1.2 Spin-Echo-Sequenz zur T_2' -Zeitmessung	34
3.1.3 Einfluss auf die T_1 -Zeit	35
3.1.4 Einfluss auf die T_2' -Zeit	36
3.2 Untersuchung des Ultraschalleinflusses	38
3.2.1 Inversion-Recovery-Sequenz mit Ultraschall	38
3.2.2 Spin-Echo-Sequenz mit Ultraschallpuls	38
3.2.3 Ankopplung des US an die NMR	39
3.2.4 Inversion-Recovery-Sequenz mit resonantem Ultraschall	40
3.2.5 Echoauslöschung	41
3.3 Einfluss auf die Güte der NMR-Spule	43
4 Diskussion	45
4.1 ^1H -NMR und Blei-Zirkonat-Titanat	45
4.2 PZT-Einfluss auf Kombination aus US & ^1H -NMR	46
4.2.1 Resonante Effekte	46
4.2.2 Nichtresonante Effekte	47
4.3 Einfluss auf die Güte der NMR-Spule	48
Zusammenfassung & Ausblick	49
A Exponentialfit für T_2'	51
B US-Einfluss auf die T_1-Zeit	53
C Konzentrationsbestimmung mit Röntgenfluoreszenz	57
D Naturkonstanten	59
Literaturverzeichnis	61
Danksagung	65

Einführung

Der Grundstein für die Kernspinresonanz wurde 1933 von Otto Stern gelegt, als er den Protonenspin im Stern-Gerlach-Experiment experimentell nachwies. Dadurch konnten Rabi et al. ab 1937 mit Kernresonanzexperimenten das magnetische Moment des Neutrons und diverser anderer Kerne untersuchen. Die ersten erfolgreichen Experimente mit der Kernspinresonanz in kondensierter Materie (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) wurden dann 1946 von Bloch et al. in Stanford und Purcell et al. in Harvard durchgeführt. Zunächst wurde die Spektroskopie zur chemischen Strukturaufklärung mit der „continuous wave“-Methode (CW-Methode) betrieben, die ab 1960 durch die Puls-Fourier-Transformations-NMR-Spektroskopie erweitert wurde. Die CW-Methode gibt es seitdem noch in Sonderfällen.

In den frühen 70ern wurde dann die Magnetresonanztomographie (MRT) entwickelt. P. C. Lauterbur führte die orts aufgelöste Darstellung der Signale ein und veröffentlichte 1973 die ersten zweidimensionalen Bilder von Wasserröhrchen, die mit gepulsten Gradienten aufgenommen wurden [1], siehe Abbildung 1. Sir Peter Mansfield entwickelte ab 1974 ein mathematisches Verfahren um die NMR-Signale schnell in Bildinformationen zu verwandeln und ebnete damit den Weg für die praktische Nutzung.

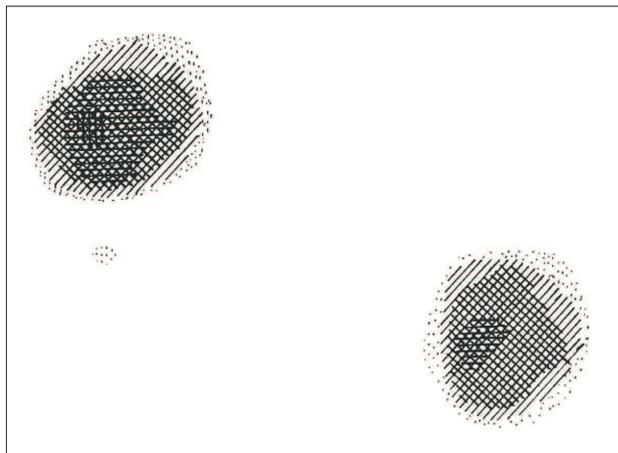


Abbildung 1 – Das Kernmagnetische-Protonen-Resonanzbild von P. C. Lauterbur. Es wurden zwei dünnwandige Glaskapillaren mit 1 mm Durchmesser mit Wasser gefüllt und von vier Positionen der Magnetfeldgradienten die eindimensionalen Projektionen überlagert. Der schraffierte Bereich stellt dann einen Querschnitt durch die Wasserröhrchen dar. Aus [1]

Problematisch ist bei der MRT auch nach jahrzehntelanger Entwicklung und Verbesserung die Untersuchung von Gewebe mit gleichen Protonendichten und Relaxationszeiten. Hier ist ein Kontrast am Tomographen schlecht möglich.

In den letzten Jahren konzentriert man sich bei der Weiterentwicklung der MRT hauptsäch-

lich auf folgende Forschungsbereiche. Dazu gehört die Hochfeldbildgebung mit Magnetfeldern über 3 T [2]. Hierbei begrenzt zum einen die Qualität der Spulen und zum anderen alle Effekte, die proportional zum äußeren Magnetfeld sind (Suszeptibilität, Skin-Effekt, etc.), eine detailreichere Bildgebung. Ein weiteres Forschungsgebiet ist die Elastographie. Während der Bildaufnahme im MR-Tomographen wird niederfrequenzter Schall (20 – 50 Hz) in das Gewebe eingestrahlt, wobei die Auslesegradienten zu der Scherwelle in Phase geschaltet werden müssen. Die Auflösung ist begrenzt durch die Schallwellenlänge und für die Anwendung von Ultraschall bräuchte man schneller wechselnde, stärkere und steilere Gradienten. Des Weiteren entstehen Probleme durch Dämpfung des Schalls im Gewebe und dem kleinen Schubmodul des Gewebes. Die Realisation solcher Gradienten ist technisch schwierig. Dabei besteht auch die Gefahr, dass Nervenstimulationen beim Patienten auftreten, und somit ist die Elastographie mit Scherwellen im Ultraschallbereich so nicht möglich [3].

1952 schlugen S. A. Al'tshuler und A. Kastler unabhängig voneinander vor, dass man die Ankopplung von akustischer Energie an das Kernspinsystem mit der NMR beobachten können müsste. Die Experimente, bei denen der Ultraschall mit der CW-Methode eingestrahlt wird, heißen akustische Kernresonanz-Experimente (Nuclear Acoustic Resonance, NAR) [4]. Bei diesem Effekt wird die Abschwächung des akustischen Schalls im Material beobachtet. Bei der akustischen Sättigung der Resonanzlinie (=Abschwächung der Intensität) wird während der Kernresonanzspektroskopie Ultraschall mit der Larmorfrequenz eingestrahlt und induziert so Übergänge zwischen den Energieniveaus (Acoustic Saturation of Nuclear Magnetic Resonance, ASNMR) [5]. Durch den Effekt kann bei NMR-Messungen die longitudinale Relaxationszeit T_1 des Materials verkürzt werden. Die NAR und ASNMR wurden seitdem ausschließlich an Festkörpern über die quadrupolare Kopplung an Ionenkristallen angewandt und werden in [6] ausführlich beschrieben. Es gab auch schon 1966 von L. O. Bowen erste Experimente an magnetischen Dipolen als Kolloid in einer Flüssigkeit, wobei dort eine Verringerung der T_1 -Zeit von 28 % gemessen wurde [7]. Der Effekt konnte allerdings in destilliertem Wasser nicht beobachtet werden. 1990 wurden erste vorläufige Ergebnisse von hochauflösender NMR an Flüssigkeiten unter Ultraschalleinfluss veröffentlicht [8]. Es konnten bei Mischungen aus verschiedenen Flüssigkeiten Verkürzungen der T_1 -Zeit von ^1H von bis zu 40 % gemessen werden. Bei [7] und [8] handelt es sich um isolierte Publikationen ohne unabhängige Bestätigung.

In den letzten Jahren wurde in der Arbeitsgruppe von Professor Maier intensiv an der Untersuchung des Ultraschalleinflusses auf das NMR-Signal von Wasser (^1H -NMR) gearbeitet. In der Arbeit von T. Hartman [9] wurde 2005 erstmals eine resonante Ultraschallankopplung an das NMR-Signal gefunden, wobei diese Messergebnisse noch nicht komplett erklärt wurden. Vielversprechend ist die Untersuchung, wie magnetische Nanopartikel das ^1H -NMR-Signal beeinflussen wenn resonant Ultraschall eingestrahlt wird und die Partikel als HF-Sender dienen [10]. Die Partikel werden schon ohne Ultraschall als Kontrastmittel in der NMR eingesetzt und verkürzen die Relaxationszeiten. Dies ist als Kontrast in T_1 - und T_2 -gewichteten Sequenzen darstellbar [11]. Bei [12–14] wurde ein Spin-Echo-auslöschender Effekt gefunden. Ein Teil der Gruppe beschäftigt sich seitdem mit der klinischen Realisierung des neuen Kontrastbereichs „MRT mit Ultraschall“ am Tomographen. Durch Einstrahlen von Ultraschall können die unterschiedlichen viskoelastischen Eigenschaften der Gewebe sichtbar gemacht werden.

In der vorliegenden Arbeit wird geschaut, ob man PZT auch als HF-Emitter benutzen kann. Durch Druckvariation wird auf den piezoelektrischen Partikeln, die eine asymmetrische Kristallstruktur aufweisen, eine mit der Resonanzfrequenz oszillierende Oberflächenpolarisation erzeugt (direkter piezoelektrischer Effekt). Dadurch entsteht ein elektrisches und somit ein magnetisches Wechselfeld, dass mit der Ultraschallfrequenz oszilliert.

Es wurde untersucht, inwiefern man Blei-Zirkonat-Titanat als Kontrastmittel einsetzen kann. Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) hat in einer nicht-stöchiometrischen Zusammensetzung von Bleititanat und Bleizirkonat einen hohen piezoelektrischen Koeffizienten und ist bei Raumtemperatur ferroelektrisch. Die PZT-Nanopartikel haben ein großes elektrisches Dipolmoment, welches mit dem elektrischen Dipolmoment des Wassermoleküls wechselwirkt. Es wird in dieser Arbeit mit der ^1H -NMR untersucht, wie diese Wechselwirkung die Relaxationszeiten des Wassers beeinflusst. Des Weiteren wird in der Kombination aus Ultraschall und NMR-Spektroskopie der Einfluss der Partikel auf das NMR-Signal untersucht. Dabei wird geschaut, ob sich durch die piezoelektrischen Nanopartikel in Wassersuspension die Echoauslöschung verändert. Außerdem wird bei resonanter Ultraschalleinstrahlung beobachtet, dass sich die T_1 -Zeit verkürzt.

1 Theorie

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen der Kernresonanzspektroskopie, die Materialeigenschaften von Blei-Zirkonat-Titanat und die Eigenschaften des Ultraschalls vorgestellt, mit dem das NMR-Signal beeinflusst wird.

1.1 NMR

Es findet eine Einführung in die halbklassische Betrachtung des Kernspins in einem homogenen Magnetfeld statt, und es wird auf die Zeeman-Aufspaltung und Relaxation nach Einstrahlen eines rotierenden Magnetfeldes $\vec{B}_1(t)$ eingegangen.

1.1.1 Kernspinresonanz

Das Prinzip der Wasserstoff-Kernspinresonanzspektroskopie (^1H -NMR) beruht auf der Möglichkeit, den energetischen Zustand des Protons im Magnetfeld ändern zu können. Das Proton besitzt einen halbzahligen Kernspin I , und es hat ein magnetisches Dipolmoment $\vec{\mu}$, welches kollinear mit dem Kernspin ist. Dieses richtet sich in einem Magnetfeld \vec{B}_0 aus. Das Magnetfeld sei in z -Richtung angelegt. Die Zeeman-Wechselwirkung wird dann durch den Hamiltonian [15]

$$H_z = -\gamma_I B_0 I_z = -\mu_z B_0 \quad (1.1)$$

beschrieben, mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ_I , das für jeden Kern verschieden ist. μ_z ist die Projektion des magnetischen Dipolmoments $\vec{\mu}$ auf die z -Achse.

Für das Proton im Magnetfeld mit $I = 1/2$ wird die Energieentartung der Drehimpulszustände aufgehoben und in $2I + 1 = 2$ Zeeman-Komponenten aufgespalten. Dabei gilt für die magnetische Quantenzahl $m = \pm 1/2$, denn $-I \leq m \leq I$, und Gleichung (1.1) hat die Energieeigenwerte:

$$E_m = m\gamma_I \hbar B_0.$$

Diese sind gleichbedeutend mit einer Ausrichtung des magnetischen Moments parallel und antiparallel zur Richtung des Magnetfeldes \vec{B}_0 . Um Übergänge von einem in den anderen Zustand zu erreichen, muss man die Energiedifferenz $\Delta E = \gamma_I \hbar B_0$ zu- oder abführen.

Dazu siehe auch Abbildung 1.1, wobei dort auch schon dargestellt ist, dass das magnetische Moment nicht exakt parallel oder antiparallel zum äußeren Magnetfeld ist, sondern um die Richtung des Magnetfelds präzediert. Die Präzessionsfrequenz ω_0 ist proportional zum äußeren Magnetfeld:

$$\omega_0 = \gamma_I B_0 \quad (1.2)$$

und wird Larmorfrequenz genannt. Protonen haben ein gyromagnetisches Verhältnis von $\gamma_I = 42,6 \text{ MHz/T}$.

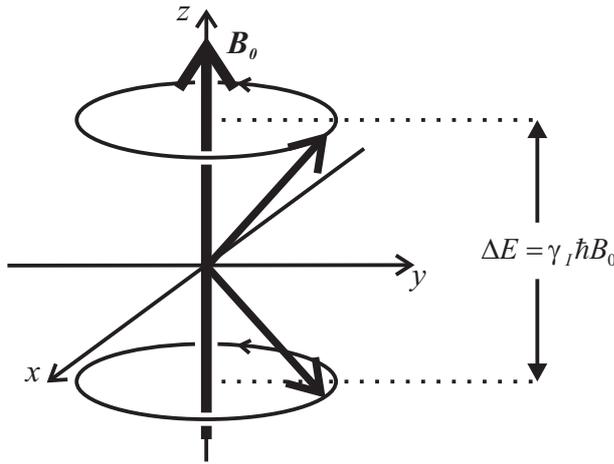


Abbildung 1.1 – Energieaufspaltung für Protonen im äußeren Magnetfeld. Das Kernmoment präzediert um die Richtung von \vec{B}_0 . Der Energieabstand zwischen den beiden Niveaus beträgt $\Delta E = \gamma_I \hbar B_0$. Diese Energie muss zu- oder abgeführt werden, um den Spin von einem in den anderen Zustand zu überführen.

Für die Besetzungszahlen der Zustände $m = \pm 1/2$ gilt nach der Boltzmannstatistik im thermischen Gleichgewicht die Proportionalität [16]

$$N_m \propto \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\gamma \hbar m B_0}{k_B T}\right). \quad (1.3)$$

Es gilt also für die Polarisation der Protonen [17]

$$P = \frac{N_{+1/2} - N_{-1/2}}{N_{+1/2} + N_{-1/2}} = 10^{-6} = 1 \text{ ppm}$$

in einem Magnetfeld von 1 T bei Raumtemperatur. Um ein messbares Signal zu erhalten, dass nicht im Rauschen verschwindet, benötigt man mindestens 10^{18} Protonen. Es befinden sich beispielsweise in einem typischen Probenvolumen von $100 \mu\text{L}$ Wasser $6,7 \cdot 10^{21}$ Protonen. Damit betrachtet man ein Ensemble von Spins, die mit dem äußeren Magnetfeld wechselwirken und kann zur klassischen Betrachtung übergehen.

Das Spinensemble erzeugt eine makroskopisch messbare Magnetisierung \vec{M}_0 in Richtung des \vec{B}_0 -Feldes, die man über die Summierung über alle magnetischen Momente erhält [18]:

$$M_0 = \sum \vec{\mu} \cong \frac{N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3 k_B T} B_0 \quad \text{für} \quad \Delta E \ll k_B T,$$

wobei N die Anzahl aller Protonen ist. Es ergibt sich quantitativ für $100 \mu\text{L}$ Wasser bei Raumtemperatur und $B_0 = 1 \text{ T}$ eine Magnetisierung von $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ A/m}$.

Man strahlt nun ein mit der Larmorfrequenz in der x - y -Ebene rotierendes äußeres Magnetfeld $\vec{B}_1(t)$ in die Probe ein und begibt sich vom Laborkoordinatensystem x, y, z in ein Koordinatensystem x', y', z' , das mit ω_0 um z rotiert. Das Feld $\vec{B}_1(t)$ ist nun statisch. Das Koordinatensystem sei so gewählt, dass $\vec{B}_1(t)$ in x' -Richtung ist. Theoretisch entsteht nun ein effektives Magnetfeld \vec{B}_{eff} aus der Linearkombination von \vec{B}_0 und $\vec{B}_1(t)$, dass in einem Winkel α zu \vec{B}_0 steht. Um dieses Feld präzediert die Magnetisierung. Aufgrund der Resonanz von Larmorfrequenz und Rotationsfrequenz von $\vec{B}_1(t)$ wird \vec{M} durch $\vec{B}_1(t)$ aus der Gleichgewichtslage in z' -Richtung heraus gedreht. Das rotierende Magnetfeld $\vec{B}_1(t)$ kann durch ein linear polarisiertes Hochfrequenzfeld erzeugt werden, welches in zwei zirkular polarisierte Felder zerlegt werden kann, die entgegengesetzt rotieren. Eines dieser Felder muss mit ω_0 rotieren, damit es entlang der y' -Achse bleibt. Das andere Feld rotiert in die entgegengesetzte Richtung und wechselwirkt somit nicht mit den Spins.

Schaltet man B_1 für ein Zeitintervall τ ein, so wird sich die Magnetisierung um den Winkel $\alpha = \gamma_I B_1 \tau$ in der y' - z' -Ebene drehen. Man kann somit durch sogenannte 90° - oder 180° -Pulse die Magnetisierung um $\pi/2$ oder π entsprechend drehen. Im Laborsystem rotiert die Magnetisierung nach einem 90° -Puls in der x - y -Ebene und ist messbar. Bei nichtwechselwirkenden Spins in einem unendlich ausgedehntem Volumen würde sie nur über spontane Emission in den Gleichgewichtszustand zurückkehren können, welche auf Zeitskalen von Milliarden von Jahren abläuft [19]. Im nächsten Abschnitt wird auf die Relaxationsmechanismen eingegangen, die bei miteinander wechselwirkenden Spins auftreten.

1.1.2 Relaxation

Die Protonen treten mit ihrer Umgebung und untereinander in Wechselwirkung. Die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung wurde 1946 von Bloch [20] beschrieben:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (1.4)$$

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2} \quad (1.5)$$

Gleichung (1.4) beschreibt die zeitliche Entwicklung der longitudinalen Komponente der Magnetisierung. Es ergibt sich als Lösung für die zeitliche Entwicklung von M_z ein exponentieller Wiederaufbau der Magnetisierung bis zur Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 , und für die Entwicklung nach einem 90° -Puls erhält man

$$M_z(t) = M_0 (1 - \exp(-t/T_1)), \quad (1.6)$$

siehe hierzu auch Abbildung 1.2. Die dazugehörige Zeitkonstante der longitudinalen Relaxation T_1 wird auch Spin-Gitter-Relaxationszeit genannt.

Gleichung (1.5) beschreibt die zeitliche Variation der transversalen Anteile der Magnetisierung, wobei für die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 die Phasenlage der Spins zueinander

von Bedeutung ist. Bei der Relaxation geht die Kohärenz der Phase verloren und die Magnetisierung in der x - y -Ebenen nimmt exponentiell ab. Für die zeitliche Entwicklung der transversalen Magnetisierung nach einem 90° -Puls ergibt sich aus Gleichung (1.5)

$$M_{x,y} = M_0 \exp(-t/T_2). \quad (1.7)$$

Wenn man die Fourier-Transformierte von Gleichung (1.7) bildet, so ergibt sich ein Lorentz-Peak mit der Halbwertsbreite (FWHM) von $\Delta\nu = 1/\pi T_2$.

In Abbildung 1.2 sieht man den sogenannten Free Induction Decay (FID) mit der exponentiellen Abnahme der Amplitude mit T_2^* . Deren Zusammenhang mit T_2 wird im Abschnitt „Transversale Relaxation“ erklärt.

Die Wechselwirkungen, die eine longitudinale Relaxation verursachen, beinhalten den Energieaustausch zwischen Spins und den anderen Freiheitsgraden im Gitter und die Wechselwirkungen, die eine transversale Relaxation verursachen, beinhalten den Verlust der Phasenkohärenz der einzelnen Spins. Der Begriff „Gitter“ kommt aus der Festkörperphysik und bezeichnet in Flüssigkeiten die Moleküle.

Die longitudinalen Relaxationsprozesse werden hauptsächlich durch Feldfluktuationen erzeugt, die für die jeweilige Relaxation im Folgenden beschrieben werden.

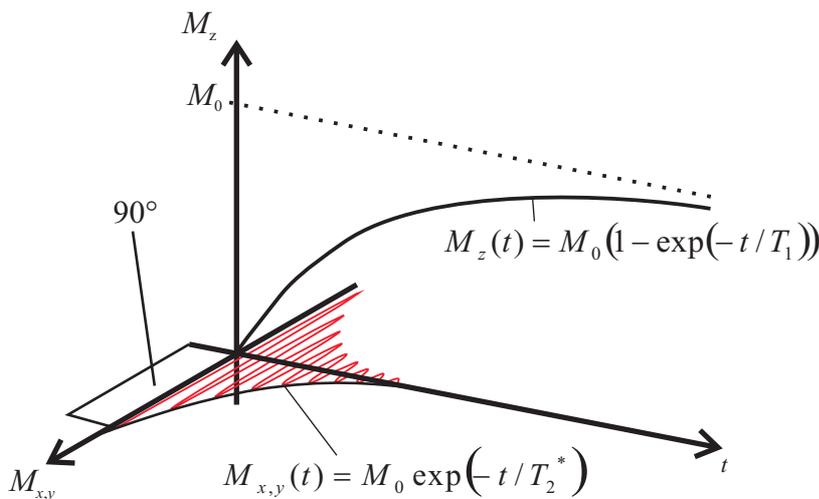


Abbildung 1.2 – Relaxation in 3D nach einem 90° -Puls. Die Gleichgewichtsmagnetisierung in z -Richtung wird durch den 90° -Puls in die x - y -Ebene gedreht und baut sich von dort mit der charakteristischen Zeit T_1 wieder auf. In der x - y -Ebene selbst entsteht ein Free Induction Decay (rote Kurve), dessen Amplitude mit der Relaxationszeit T_2^* abnimmt.

Longitudinale Relaxation

Die Längsrelaxation, also der Wiederaufbau der Magnetisierung entlang der z -Achse, entsteht aufgrund von Interaktionen der Spins mit dem Gitter. Die Moleküle bewegen sich stochastisch und erzeugen aufgrund ihres magnetischen Dipolmoments fluktuierende Felder. Die Spins können nur vom energetisch höheren in den niedrigeren Zustand wechseln wenn sie die Energie $\Delta E = \gamma_I \hbar B_0$ an die Umgebung abgeben können. Dies wird durch mit der Larmorfrequenz fluktuierende Felder stimuliert. Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Energiezuständen ist klein, wodurch die Spin-Gitter-Relaxation bei Flüssigkeiten typischerweise auf Zeitskalen von Millisekunden bis Sekunden abläuft [18].

Die Korrelationszeit τ_c ist ein Maß für die Zeit zwischen zwei Feldfluktuationen, die entstehen, wenn das Molekül seine Ausrichtung um ein Radiant ändert. Macht man die Annahme, dass die Teilchen rotationssymmetrisch sind, nimmt die Wahrscheinlichkeit, dass in einem Zeitintervall um τ eine Fluktuation des Feldes stattfindet, exponentiell ab [18]:

$$G(\tau) = G(0) \exp(-|\tau|/\tau_c) \quad (1.8)$$

mit $G(0) = \sigma^2$ der Varianz des stochastischen Prozesses der Feldfluktuation. Die Frequenzverteilung der Fluktuationen wird durch die Fouriertransformation von Gleichung (1.8), die spektrale Dichtefunktion

$$J(\omega) \propto \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2}$$

beschrieben. Für die Wahrscheinlichkeitsdichte gilt $\int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)d\omega = 1$. Bei gegebener Korrelationszeit ist die spektrale Dichte konstant gegenüber der Larmorfrequenz bei kleinen Frequenzen $\omega_0^2\tau_c^2 \ll 1$; die Relaxationsrate ist unabhängig von der Larmorfrequenz. Bei hohen Frequenzen um $\omega_0\tau_c$ fällt die Kurve mit $1/\omega^2$ ab, siehe Abbildung 1.3. Dort wurde

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (1.9)$$

gegen die Larmorfrequenz aufgetragen.

Es tragen nur Fluktuationsfrequenzen in einem kleinen Bereich um die Larmorfrequenz zur Relaxation bei.

Die Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ ist also proportional zum Verhältnis der Anzahl von Molekülen, die zu einem gegebenen Zeitpunkt mit ω_0 oszillieren zur Anzahl aller vorhandenen Atome [21]. Für Festkörper und Flüssigkeiten ist dieses Verhältnis klein, für viskose Flüssigkeiten ist es groß, wie in Abbildung 1.4 sichtbar.

Für die Korrelationszeit von Wasser mit einem hydrodynamischen Radius von 150 pm [22] bei Raumtemperatur ergibt sich mit $\tau_c = 4\pi\eta a^3/(3k_B T)$ eine Korrelationszeit von 3,5 fs. Dies bedeutet eine sehr breite Wahrscheinlichkeitsverteilung bis zu Frequenzen von einem halben THz und somit sind Fluktuationen bei Larmorfrequenz selten.

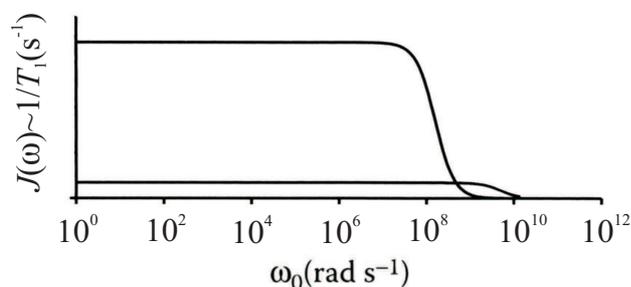


Abbildung 1.3 – Spektrale Dichteverteilung. Aufgetragen ist die longitudinale Relaxationsrate $1/T_1$ nach Gleichung (1.9) als Funktion der Larmorfrequenz für zwei Korrelationszeiten $\tau_c = 0,2$ ns (untere Kurve) und $\tau_c = 2$ ns. Der konstante Teil bei kleinen ω_0 ist die „extreme narrowing“-Region, und der starke Abfall am Ende der Kurve wird auch Dispersion genannt. Aus [18].

Die relevanten Wechselwirkungen der Spins mit dem Gitter werden nun kurz beschrieben:

Dipol-Dipol-Wechselwirkung: Durch das magnetische Dipolfeld jedes Protonenkerns sieht ein Proton ein stetig wechselndes magnetisches Umgebungsfeld durch die Bewegung der Moleküle. Die Fluktuationen und Übergangsraten werden durch die spektrale Dichte beschrieben, und der Kernspin kann seine Energie an die Freiheitsgrade im Gitter übertragen.

Relaxation durch paramagnetische Zentren: Es gibt hauptsächlich zwei Arten von paramagnetischen Zentren. Erstens trägt ein Molekül mit einem ungepaarten Elektron ein 1000mal größeres magnetisches Moment als das magnetische Moment des Protons. Zweitens gibt es Nanopartikel mit einem ferrielektrischen Eisenoxidkern mit einer durch die Kristallgeometrie vorgegebenen Magnetisierungsrichtung [23]. Die Partikel befinden sich in einer verdünnten Lösung. Diese reagiert als superparamagnetisches Ensemble. Die stochastische Bewegung dieser Teilchen in der Flüssigkeit erzeugt ein fluktuierendes Magnetfeld mit eigener Korrelationszeit τ_c^{para} . Der Teil, der mit ω_0 fluktuiert, kann Übergänge der Kernspins induzieren.

Weitere Mechanismen: Andere Relaxationsmechanismen wie Wechselwirkungen mit dem Photonengas, spontane Emission, Quadrupol-Wechselwirkungen, Relaxation an Leitungselektronen und Kreuzrelaxationen können in den Experimenten dieser Arbeit ausgeschlossen werden. Die Übergangswahrscheinlichkeit der ersten beiden ist proportional zur dritten Potenz der Frequenz und ist somit bei Radiofrequenzen vernachlässigbar.

Transversale Relaxation

Die Querrelaxation ist ein Prozess, bei dem die durch einen HF-Puls erzeugte Magnetisierung in der x - y -Ebene abnimmt. Nach dem Puls sind die Spins in Phase, aber die Phasenkohärenz untereinander geht mit der Zeit verloren. Hierfür gibt es drei Hauptursachen:

Spin-Spin-Wechselwirkung: Jeder Kernspin kann mit dem Kernspin in seiner Umgebung wechselwirken. Dafür gibt es zwei Prozesse: Erstens kann der eine Spin mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit seine Energie an den anderen übertragen, hierbei geht aber die Energie nicht „verloren“, sondern die Phasenkohärenz der Spins nimmt ab. Zweitens können beim Spin-Flip zwei Spins ihre gesamte Information austauschen, was nicht instantan passiert, sondern eine gewisse Zeit braucht. Nach dem Austausch der Information haben die beiden Spins ihre Phasenkohärenz mit dem Rest des Ensembles verloren. Auch hier findet kein Energieaustausch mit der Umgebung statt.

Die Relaxation findet mit der Zeitkonstanten T_2 statt. Die Abhängigkeit des Wertes von T_2 von der Korrelationszeit τ_c folgt dem Verlauf von T_1 bei Flüssigkeiten mit einem kleinen τ_c . Bei Festkörpern mit $\tau_c \cong 10^{-5}$ s reduziert der Effekt der statischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung den Wert von T_2 weit unter den Wert von T_1 [21], siehe Abbildung 1.4.

Magnetfeldinhomogenitäten: In jedem Volumenelement, in dem das lokale Magnetfeld von \vec{B}_0 um ΔB_0 abweicht, haben die Spins eine andere Präzessionsfrequenz als im

benachbarten Volumenelement. Dies wirkt sich natürlich auf die Phasenkohärenz der Spins aus.

Zum einen werden Inhomogenitäten durch das magnetische Dipolmoment eines Kerns hervorgerufen. Hierbei erfahren die Spins in der Umgebung ein verändertes Magnetfeld und dadurch wird deren Larmorfrequenz beeinflusst. Die charakteristische Zeitkonstante heißt T_{Dipol} . Zum anderen werden Inhomogenitäten durch das imperfekte \vec{B}_0 und durch Suszeptibilitätsunterschiede hervorgerufen. Diese Magnetfeldinhomogenitäten reduzieren die Querrelaxationszeit noch zusätzlich, und die transversale Magnetisierung zerfällt mit der Relaxationsrate $1/T_{\text{Inhom}} = \gamma_I \Delta B_0$. Wenn sich die Kerne allerdings in einer Probe relativ zueinander bewegen, dann erfahren die Kernspins eine mittlere Feldstärke und haben eine mittlere Larmorfrequenz. Dieser Effekt heißt „motional narrowing“.

Die Quermagnetisierung zerfällt mit der effektiven Zeitkonstanten T_2^* . Sie setzt sich aus der Zeitkonstanten T_2 der Spin-Spin-Wechselwirkung und der Zeitkonstanten der Magnetfeldinhomogenitäten T_{Inhom} zusammen:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{\text{Dipol}}} + \frac{1}{T_{\text{Inhom}}} + \frac{1}{2T_1} \quad (1.10)$$

Es wirkt sich auch die mit der Zeit abnehmende Längsmagnetisierung auf die Quermagnetisierung aus. Der formale Zusammenhang [15] ist folgend dargestellt:

$$\frac{1}{T_2'} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{2T_1}. \quad (1.11)$$

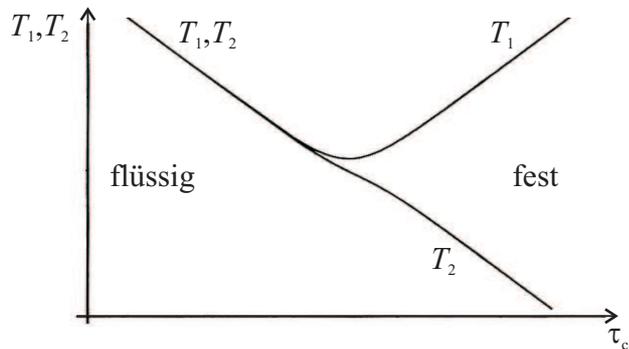


Abbildung 1.4 – Bloembergen-Pound-Purcell Theorie der Relaxationszeitkonstanten in Abhängigkeit von der Korrelationszeit. T_1 ist proportional zum Verhältnis der Anzahl aller Atome zur Anzahl von Molekülen, die mit der Frequenz ω_0 oszillieren. Für Festkörper und Flüssigkeiten ist dieses Verhältnis groß. Für kleine Korrelationszeiten folgt der Wert von T_2 dem von T_1 . Bei Festkörpern mit $\tau_c \cong 10^{-5}$ s reduziert der Effekt der statischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung den Wert von T_2 weit unter den Wert von T_1 . Nach [21].

1.2 Blei-Zirkonat-Titanat

In dieser Arbeit wird der Einfluss von Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) auf das NMR-Signal und die Ultraschallauslöschung untersucht. Im Folgenden werden zunächst kurz die Eigenschaften Ferroelektrizität und Piezoelektrizität des PZTs erklärt, um dann genauer auf die Kristall- und Materialeigenschaften einzugehen.

1.2.1 Ferroelektrika

Blei-Zirkonat-Titanat hat Perowskitstruktur und gehört zu den Ferroelektrika und somit auch zu den Piezoelektrika. Ferroelektrizität kommt nur in Kristallen vor, in denen die kristalline Symmetrie eine polare Achse zulässt. Die spontane Polarisierung entsteht, weil die Schwerpunkte der positiven und negativen effektiven Ladungen der Atome in der Elementarzelle nicht zusammenfallen. In ferroelektrischen Materialien kann die spontane Polarisierung von einem äußeren elektrischen Feld umorientiert werden. Im streng kristallographischen Sinn erzeugt man eine Umwandlung zwischen zwei kristallografischen Phasen, wobei diese Umwandlung ganz simpel im Umschalten der Polarisationsorientierung zwischen zwei Orientierungen im Kristall, z.B. einer tetragonalen Achse, besteht. Die spontane Polarisierung ist der Ordnungsparameter des ferroelektrischen Zustandes.

Bei Temperaturen oberhalb der ferroelektrischen Curie-Temperatur T_C werden Ferroelektrika paraelektrisch, d.h. die spontane Polarisierung verschwindet. Bei $T < T_C$ folgt die Polarisierung beim Anlegen eines externen elektrischen Feldes einer Hysteresekurve, wie in Abbildung 1.5.

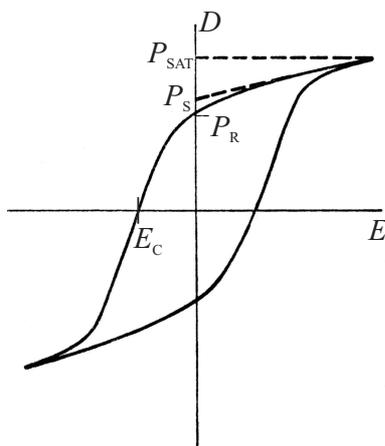


Abbildung 1.5 – Typische Hysteresekurve eines Ferroelektrikums. Es wurde der dielektrische Verschiebungsstrom D gegen das angelegte Feld E aufgetragen. Bei hohen Feldern tritt eine Sättigungspolarisation P_{Sat} ein. Wird das angelegte Feld wieder auf Null gefahren, bleibt eine remanente Polarisierung P_R zurück. Fährt man die Kurve weiter ab, so braucht man zur kompletten Depolarisation ein Koerzitivfeld E_C . Aus [24]

Im ferroelektrischen Material bilden sich Domänen mit gleicher Polarisationsrichtung aus. Ein großer Bereich eines in einer einzigen Richtung polarisierten Materials erzeugt ein sehr starkes elektrisches Feld, welches eine große Energiemenge speichert. Dieses depolarisierende Feld wird durch gebundene elektrische Ladungen der Dichte $\sigma = P_{\perp}^s$ erzeugt, die sich auf der Oberfläche eines homogen polarisierten Kristalls befinden. P_{\perp}^s ist die Normalkomponente der spontanen Polarisierung. Die Domänenbildung bewirkt eine Verringerung der elektrostatischen Energie bis zu dem Punkt, an dem die Energie, die für die Bildung neuer Domänenwände erforderlich ist, nicht größer wird als die entsprechende Verringerung der Energie des depolarisierenden Feldes. Innerhalb der Wand ändert sich die spontane Polarisierung kontinuierlich [25]. Bei Ferroelektrika mit Perowskitstruktur (wie Blei-Zirkonat-Titanat) hat die Domänenwand eine Dicke von einer bis wenigen Gitterkonstanten [26]. Es gibt 90° und 180° Domänen, je nach relativer Orientierung der Polarisierung benachbarter Domänen, jedoch existieren zum Beispiel bei Barium-Titanat keine 90° Domänen bei Korngrößen unter $1 \mu\text{m}$. Für Blei-Zirkonat-Titanat ist die kritische Korngröße etwa dreimal kleiner. [27].

Es ist zu erwarten, dass bei genügend kleinen Kristallen die Wandbildung energetisch ungünstig wird und beim Unterschreiten eines kritischen Durchmessers schließlich unterbleibt.

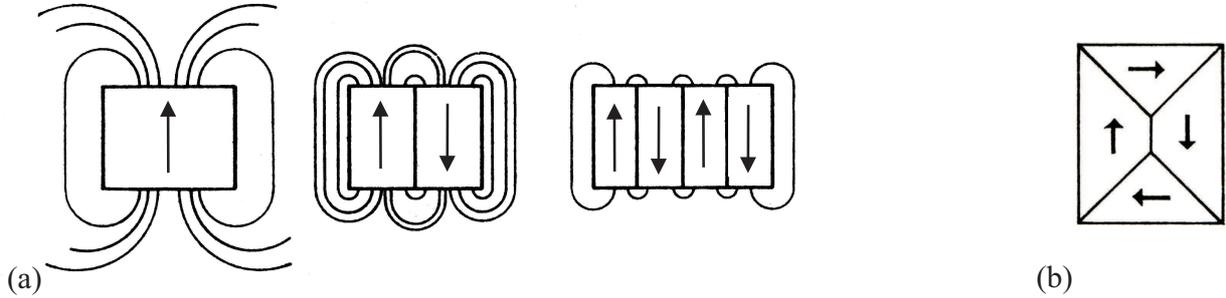


Abbildung 1.6 – Verringerung der Energie des depolarisierenden Feldes bei der Ausbildung von Domänen. Auf der Oberfläche eines homogen polarisierten Kristalls befinden sich gebundene elektrische Ladungen. Sie erzeugen das depolarisierende Feld. Die Feldenergie verringert sich durch Domänenbildung soweit, bis die Energie, die für die Bildung neuer Domänen erforderlich wäre, größer wird als die entsprechende Verringerung der Energie des depolarisierenden Feldes. In Abbildung 1.6a sind 180°-Domänen dargestellt, und in Abbildung 1.6b 90°-Domänen. Die Pfeile zeigen die Orientierung der spontanen Polarisation an. Aus [28].

Die Domänenbreite kann mit Gleichung (1.12) nach [28] berechnet werden:

$$l = \sqrt{\gamma_0 \frac{\varepsilon_0 h}{1,7k (P_{\perp}^s)^2}}, \quad (1.12)$$

mit γ_0 der Energiedichte der Domänenwand und h der Kristalldicke. k berechnet sich aus den relativen Dielektrizitätskonstanten des Eindomänenkristalls für die Richtungen senkrecht und parallel zur spontanen Polarisation:

$$k = 2 / \left(1 + \sqrt{\varepsilon_y^r \varepsilon_z^r} \right).$$

Dieser Faktor verringert ganz wesentlich die elektrostatische Feldenergie des Kristalls, da bei den Ferroelektrika die Dielektrizitätskonstante auch weit unter der Curie-Temperatur noch viel größer als eins ist. Gleichung (1.12) gilt nur für den Fall, dass die Ausbildung der Domänenstruktur in Abwesenheit freier Ladungen auf der Kristalloberfläche erfolgt. Reale Kristalle besitzen jedoch eine nicht verschwindende Leitfähigkeit. Die gebundenen Ladungen, die beim Abkühlen unter T_C auftreten, werden dadurch zum Teil kompensiert. Aufgrund dessen werden die mittleren Abmessungen der Domänen größer sein, als die nach Gleichung (1.12) berechneten. Auch die mit dieser Beziehung abschätzbare Dichte der Wandenergie γ_0 wird zu groß sein. Aufgrund der obigen Argumente ist die Abmessung der Domänen keine physikalische Kenngröße eines Kristalls.

1.2.2 Piezoelektrischer Effekt

Verformt man gerichtet einen piezoelektrischen Kristall, so verschiebt man die Ladungsschwerpunkte in der Elementarzelle. Summiert man über alle Elementarzellen, ergibt sich

eine makroskopisch messbare elektrische Spannung (direkter piezoelektrischer Effekt). Es gibt auch den inversen piezoelektrischen Effekt, bei dem der Kristall ein angelegtes elektrisches Feld in eine mechanische Dehnung umwandelt.

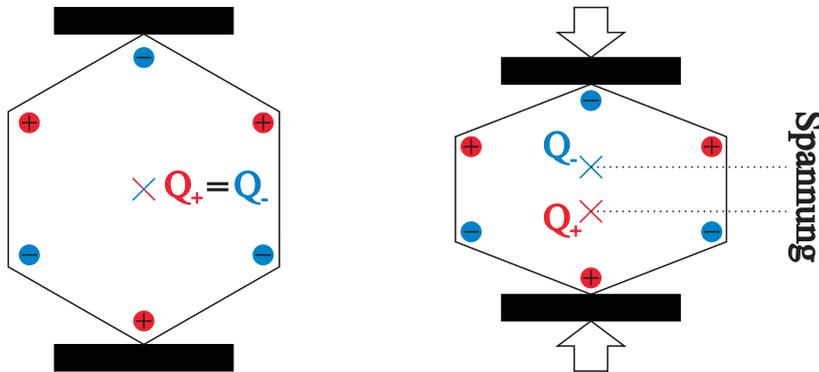


Abbildung 1.7 – Schematische Darstellung des direkten piezoelektrischen Effekts, hier für eine Elementarzelle. Ohne äußere Krafteinwirkung ist der Kristall elektrisch neutral, die Ladungsschwerpunkte liegen übereinander. Wird Kraft von zwei sich gegenüber liegenden Seiten auf gewandt, so wandern die Ladungsschwerpunkte auseinander und es entsteht eine Spannung. Wenn man über alle Elementarzellen mittelt, entsteht eine messbare Spannung.

Die durch eine mechanische Dehnung \vec{Z}_j bewirkte Polarisation \vec{P}_i und die durch ein angelegtes elektrisches Feld \vec{E}_i erzeugte Verformung \vec{S}_j sind über die piezoelektrische Konstante d_{ij} verknüpft:

$$\vec{P}_i = d_{ij} \vec{Z}_j \quad \text{und} \quad \vec{S}_j = d_{ij} \vec{E}_i.$$

i ist 1, 2 oder 3 für Polarisation, die entlang der a , b und c Richtung des Kristalls entsteht; j ist 1, 2 oder 3 für Dehnung entlang a , b und c , und 4, 5 und 6 für Scherung entlang bc , ca und ab . d_{ij} ist ein Tensor, der die i -te mit der j -ten Richtung verknüpft [29]. Dehnung und Spannung σ sind über das Hookesche Gesetz $\sigma = e \cdot Z$ verknüpft, wobei e für das Elastizitätsmodul steht. Die piezoelektrische Konstante d ist über die Ableitung nach dem angelegten Feld bei konstanter Spannung (Index σ) definiert:

$$d_{ij} = \left(\frac{\partial S_j}{\partial E_i} \right)_\sigma,$$

wobei $i = a, b, c$ und $j = aa, bb, cc, bc, ba, ab$. Ausführliche Angaben zur piezoelektrischen Konstante d stehen in [24].

Der elektromechanische Kopplungsfaktor k misst, wie viel elektrische Energie in mechanische Energie umgewandelt wird, oder umgekehrt, und wird als k^2 angegeben:

$$k^2 = \frac{\text{in mechanische Energie umgewandelte elektrische Energie}}{\text{zugeführte elektrische Energie}}$$

oder

$$k^2 = \frac{\text{in elektrische Energie umgewandelte mechanische Energie}}{\text{zugeführte mechanische Energie}}.$$

Für Blei-Zirkonat-Titanat-Keramiken wurden typische Werte von 0,5 bis 0,7 gemessen [24]. Ferroelektrika haben den größten piezoelektrischen Koeffizienten. Der Kristall kann aber piezoelektrisch sein, ohne ferroelektrisch zu sein (zum Beispiel α -Quarz).

1.2.3 Blei-Zirkonat-Titanat

Blei-Zirkonat-Titanat hat die Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$, wobei x für eine Zahl zwischen 0 und 1 steht. Wie in Abbildung 1.8 dargestellt, sind bei $T > T_C$ in einer Perowskitstruktur Blei und Sauerstoff in kubisch dichtester Kugelpackung angeordnet (kubisch flächenzentriert). Ein Viertel der entstehenden Oktaederlücken werden von Titan- oder Zirkoniumatomen besetzt. Unterhalb der Curie-Temperatur wandern die Titan- und Zirkonium-Atome aus der Symmetrielage.

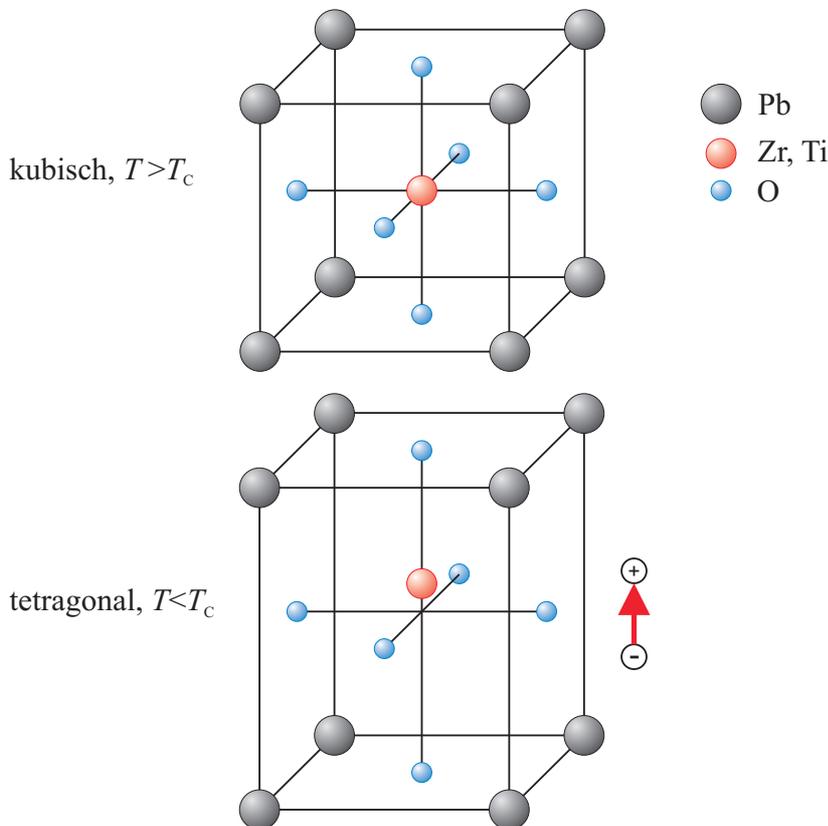


Abbildung 1.8 – Perowskitstruktur des Blei-Zirkonat-Titanats. Oberhalb der Curie-Temperatur sind Pb (grau) und O (blau) in kubisch dichtester Kugelpackung kubisch flächenzentriert angeordnet. Ein Viertel der entstehenden Oktaederlücken werden zentral von Ti- oder Zr-Atomen (rot) besetzt. Unterhalb von T_C wandern die Ti- oder Zr-Atome aus der Symmetrielage, und ein elektrisches Dipolmoment entsteht. Je nach Verhältnis von Titan zu Zirkonium entsteht eine tetragonale oder rhomboedrische Phase.

Das in dieser Arbeit untersuchte Blei-Zirkonat-Titanat besitzt die Zusammensetzung mit $x = 0,52$. Hier ergibt sich eine hohe dielektrische Zahl an der morphotropen Phasengrenze¹ zwischen der tetragonalen und der rhomboedrischen Phase: $\varepsilon_r/\varepsilon_0 = 750$. Der Wert wurde an unpolarisiertem $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,48}\text{Zr}_{0,52})\text{O}_3$ bei 25° und 1 MHz gemessen [30]. An der morphotropen Phasengrenze liegen die tetragonale Phase mit $c/a > 1$ (pseudokubisch mit leichter Verlängerung entlang einer Koordinatenachse) und die rhomboedrische Phase (pseudokubisch mit leichter Ausdehnung entlang einer Diagonalen) in gleichen Teilen vor. Die titanreiche

¹Die Phasengrenze ist temperaturunabhängig.

tetragonale Phase gehört zur Raumgruppe $P4mm$ und die zirkoniumreiche rhomboedrische Phase zur Raumgruppe $R3m$ [31].

Die Gitterparameter für die tetragonale Phase sind $a = 4,044 \text{ \AA}$, $c = 4,138 \text{ \AA}$ bei 325 K.

Das Maximum der dielektrischen Konstanten, das durch die Instabilität der tetragonalen Phase hervorgerufen wird, ist verantwortlich für das Maximum in der elektromechanischen Antwort des Kristalls.

Bei Zusammensetzungen der Keramik, die sich von der morphotropen Phasengrenze entfernen, nimmt die Orientation rapide auf der tetragonalen Seite ab, aber sie bleibt hoch auf der rhomboedrischen Seite. Das folgt aus der großen Änderung der tetragonalen Verzerrung bezüglich der Zusammensetzung und aus dem viel kleineren Wert der rhomboedrischen Verzerrung.

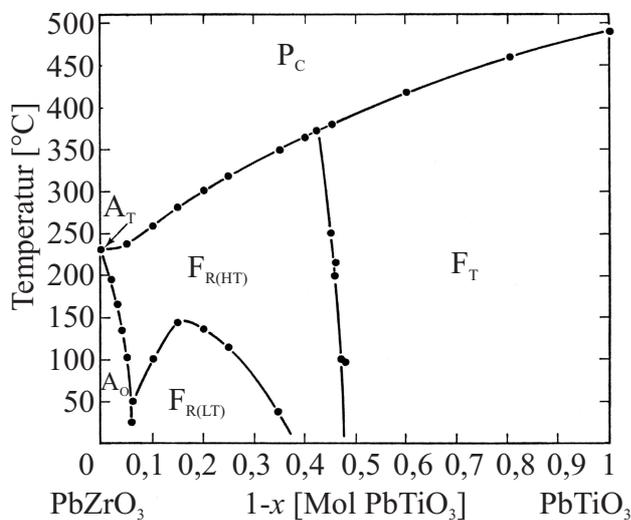


Abbildung 1.9 – Im Gleichgewichtsphasendiagramm bei Normaldruck von Blei-Zirkonat-Titanat gibt es folgende Phasen:

P_C : paraelektrisch kubisch

F_T : ferroelektrisch tetragonal

$F_{R(HT)}$: ferroelektrisch rhomboedrisch (hohe Temperatur)

$F_{R(LT)}$: ferroelektrisch rhomboedrisch (tiefe Temperatur)

A_O : antiferroelektrisch orthorhombisch

A_T : antiferroelektrisch tetragonal.

Bei $x = 0,52$ für $\text{Pb}(\text{Ti}_{x-1}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ hat Blei-Zirkonat-Titanat eine morphotopische Phasengrenze. Hier hat PZT eine hohe dielektrische Zahl: $\epsilon_r/\epsilon_0 = 750$. Nach [24].

In dieser Arbeit wurde ungepoltes Blei-Zirkonat-Titanat-Pulver untersucht. Hierfür ist die spontane Polarisation eine wichtige Größe. Diese kann über den Zusammenhang zwischen der Verzerrung u der Einheitszelle, welche die spontane Polarisation P_S erzeugt, und den Gitterparametern a und c berechnet werden [32]:

$$u = \frac{c}{a} - 1 = QP_S^2. \quad (1.13)$$

Q ist der elektrostriktive Koeffizient und wird in [33] mit $0,049 \text{ m}^4/\text{C}^2$ angegeben. Mit den oben genannten Gitterparametern errechnet sich $P_S = 69 \text{ \mu C/cm}^2$.

Für Blei-Zirkonat-Titanat ergibt sich nach [34] mit Gleichung (1.12) im Mittel eine Domänengröße von $l = 100 \text{ nm}$. Dies entspricht der Größenordnung der in dieser Arbeit untersuchten Partikel, dargestellt in Abbildung 1.10.

Die Bilder wurden am Forschungszentrum caesar mit dem Field-Emission Scanning Electron Microscope Leo Supra 55 aufgenommen. Das FEG-SEM hat eine Dunkelfeldauflösung von $1,7 \text{ nm}$ bei 1 kV bis 1 nm bei 15 kV . Die Partikel wurden mit einer 5 nm Goldschicht bedampft und dann mit einem Inlens-Detektor bei einer Beschleunigungsspannung der Elektronen von 5 bis 10 kV gescannt. Wie man in den Abbildung 1.10a und Abbildung 1.10b

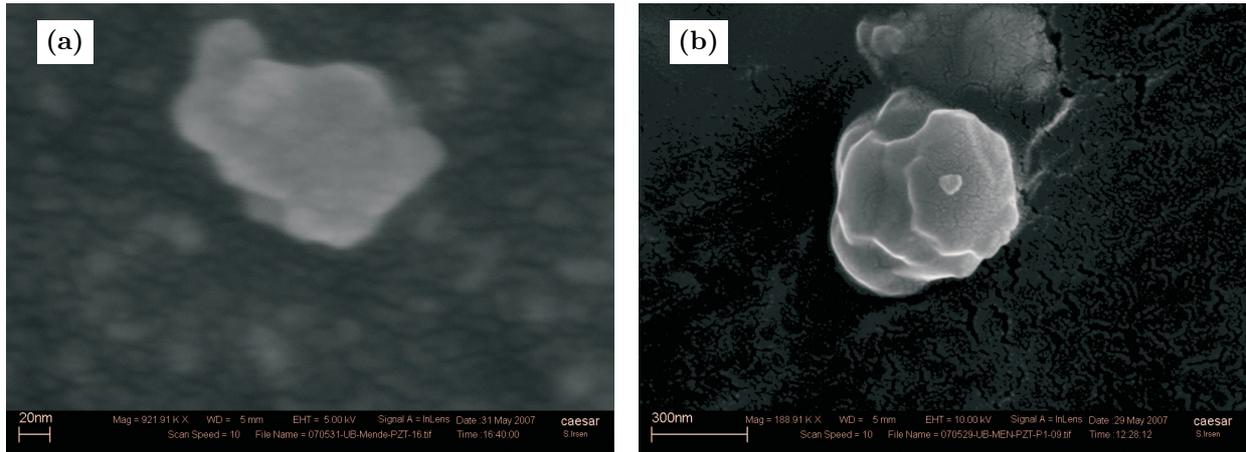


Abbildung 1.10 – FEG-SEM-Bilder Blei-Zirkonat-Titanat. Die Bilder wurden mit einem Field-Emission Scanning Electron Microscope mit einem InLens-Detektor am CAESAR in Bonn aufgenommen.
 (a) Es wurde eine Beschleunigungsspannung von 5 kV benutzt. Anhand des eingezeichneten Maßstabs hat das Teilchen einen Durchmesser von ca. 100 nm;
 (b) Bei diesem Bild wurde eine Beschleunigungsspannung von 10 kV verwendet. Das Teilchen hat einen Durchmesser von 400 nm.

erkennen kann, haben die Blei-Zirkonat-Titanat-Partikel eine Größe zwischen 100 nm und 300 nm.

Mit $p = V_0 P_S = 4/3\pi r^3 P_S$ kann man bei einem mittleren Teilchenradius von 100 nm das elektrische Dipolmoment p eines Partikels abschätzen. Es ergibt sich $p = 2,88 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot \text{cm}$. Dies liegt im Vergleich zum elektrischen Dipolmoment des Wassers von $6,3 \cdot 10^{-26} \text{ C} \cdot \text{cm}$ [35] sieben Größenordnungen darüber.

Das elektrische Feld \vec{E} im Abstand \vec{r} von einem Dipolmoment \vec{p} ist gegeben durch

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{3(\vec{p} \cdot \vec{r})\vec{r} - r^2\vec{p}}{4\pi\epsilon_0 r^5}.$$

Für die räumliche Verteilung des elektrischen Feldes siehe [35].

Zu beachten ist noch, dass man sich mit dem Teilchendurchmesser oberhalb des kritischen Durchmessers d_{krit} befindet, bei dem T_C gegen 0 K geht; es wird paraelektrisch. Für $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,48},\text{Zr}_{0,52})\text{O}_3$ wurde d_{krit} durch [36] berechnet, und es ergibt sich ein theoretischer Wert von 4 nm. Unterhalb dieses Wertes ist das Teilchen bei Raumtemperatur paraelektrisch. Experimentell ergeben sich etwa zweimal so große Werte für d_{krit} (am Beispiel PbTiO_3 : [37]).

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist noch, dass Blei-Zirkonat-Titanat beim Mahlen an den Domänengrenzen bricht aufgrund der inneren elastischen Spannung. Daher geht man davon aus, dass nach einem genügend langen Mahlprozess die Partikel eindomänig sind.

Die obigen Betrachtungen lassen darauf schließen, dass es sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Blei-Zirkonat-Titanat-Partikeln um eindomänige ferroelektrische Partikel mit einem elektrischen Dipolmoment von $2,88 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot \text{cm}$ handelt.

1.3 Der Ultraschall

In dieser Arbeit wurden die Relaxationszeiten der Kernspinresonanz mit Ultraschall beeinflusst. In den folgenden Abschnitten werden die relevanten Eigenschaften des Ultraschalls beschrieben.

1.3.1 Charakteristika des Ultraschalls

Allgemein bezeichnet man als Ultraschall die Frequenzen des Schalls ab der menschlichen Hörschwelle bei 20 kHz bis zu 1 GHz. Schall breitet sich in Flüssigkeiten nur durch longitudinale Wellen aus, die bei der Wellenlänge λ und der Frequenz ν , eine Phasengeschwindigkeit

$$c = \lambda\nu = \frac{1}{\sqrt{\rho\kappa}}$$

besitzen, die abhängig von der Dichte ρ und der Kompressibilität κ des Medium ist. Die zeitliche Entwicklung der Druckschwankungen, also der Schallwechseldruck $p(t)$ wird durch

$$p(t) = p_0 \sin(\omega t) \tag{1.14}$$

beschrieben. In Abbildung 1.11 ist die Materialverdichtung und -ausdünnung dargestellt. Hierbei bedeuten eng zusammenliegende Punkte, dass das Teilchen nicht ausgelenkt wird, aber Teilchengeschwindigkeit und Schalldruck sind am größten.

Die Schallgeschwindigkeit in Wasser bei 20° ist 1484 m/s und in einer Blei-Zirkonat-Titanat-Keramik mit $\rho = 7,5 \text{ g/cm}^3$ ca. 4600 m/s.

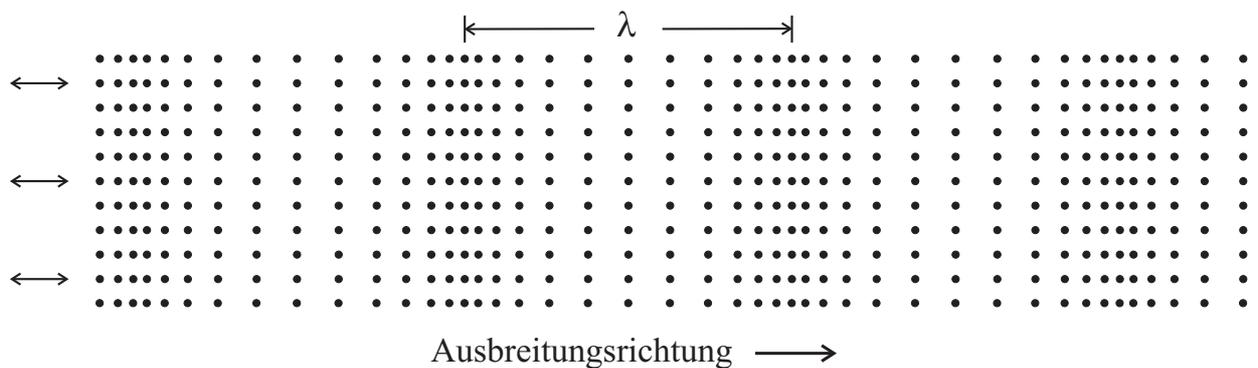


Abbildung 1.11 – Momentanaufnahme einer laufenden longitudinalen Schallwelle. Die Materialverdichtungs- und verdünnung durch die Druckschwankungen sind dargestellt. Bei eng zusammenliegenden Teilchen ist die Auslenkung gering, aber der Druck hoch. Nach [38].

Den zeitlichen Verlauf der Position ξ eines Teilchens durch eine Schallwelle im Medium beschreibt man durch eine Sinus-Funktion:

$$\xi(t) = \xi_0 \sin \left(\omega \left(t - \frac{\xi}{c} \right) \right). \tag{1.15}$$

Die Schallschnelle v , also die Geschwindigkeit, mit der ein Teilchen um die Ruhelage schwingt, ist die zeitliche Ableitung von Gleichung (1.15):

$$v(t) = \frac{d\xi}{dt} = v_0 \cos\left(\omega\left(t - \frac{\xi}{c}\right)\right) \quad \text{mit} \quad v_0 = \xi_0\omega. \quad (1.16)$$

v_0 ist die Geschwindigkeitsamplitude.

Eine Schallwelle transportiert Energie, und es ergibt sich für die Energiedichte e nach [39]:

$$e = \frac{1}{2}\rho v_0^2 = \frac{1}{2}\rho\omega^2\xi_0^2.$$

Diese Energiedichte wandert mit der Geschwindigkeit c der Welle.

Eine ebene Schallwelle transportiert auch Impuls und eine mittlere Impulsstromdichte äußert sich als Druck. In dieser Welle entsteht ein zeitlich und örtlich konstanter Unterdruck, der numerisch gleich der Energiedichte ist. Dies ist bei einer Schallwelle der Schallstrahlungsdruck

$$p_{\text{Strahlung}} = e = \frac{1}{2}\rho v_0^2. \quad (1.17)$$

Wenn sich in einem sonst ruhenden Medium durch die Schallwelle ein begrenzter Schallstrahl bildet, dann strömt aufgrund des obigen Unterdrucks das Medium aus dem umgebenden Bereich in den Schallstrahl ein. Dies passiert so lange, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Wenn sich die Energiedichte aber aufgrund von Verlusten (Dämpfung) im Medium verringert, dann wird ein Teil des nachgeströmten Mediums freigesetzt und erzeugt einen in Richtung des Energiedichtegradienten wirkenden Druck. Dadurch findet bei Flüssigkeiten und Gasen ein Materietransport in Ausbreitungsrichtung des Schalls statt [40]. In Festkörpern entsteht eine konstante Auslenkung.

Eine weitere Kenngröße des Ultraschalls bei Materialien ist die Schallkennimpedanz Z . Sie beschreibt den Wellenwiderstand des Mediums, in dem sich der Schall ausbreitet. Die Schallkennimpedanz ist definiert als das Verhältnis von Schalldruck p zu Schallschnelle ν .

$$Z = \frac{p}{\nu} = \rho c \quad (1.18)$$

Wenn die Impedanzdifferenz an der Grenzfläche zwischen zwei Materialien größer wird, dann wird der Schall stärker reflektiert. Die Schallkennimpedanz ist stark temperaturabhängig.

1.3.2 Ultraschallerzeugung

Die Ultraschallerzeugung findet durch Piezokeramiken statt. Bei Anregung der Piezokeramik durch eine sinusförmige Wechselspannung, die an die planparallelen Seiten der Keramik angelegt wird, schwingt die Keramik. Dadurch wird das Material direkt an der Oberfläche der Keramik, zum Beispiel Luft, periodisch verdichtet. Dabei ist der Schalldruck p zu der an der piezoelektrischen Platte angelegten elektrischen Spannung U proportional. Die

periodische Dichteschwankung setzt sich in dem Material fort. Der erzeugte Schall hat die Frequenz der Wechselspannung. Die Resonanzfrequenz des Emitters ist abhängig von dessen Dicke d : $\nu = n \frac{c}{2d}$, $n \in \mathbb{N}^+$. Der Ultraschall wird durch eine Aluminiumschicht und einen Quarzglasstab in die Probe eingekoppelt. Das System aus Piezokeramik, Aluminium und Quarzglas hat eine Systemeigenresonanzfrequenz.

1.3.3 Herstellung von Piezokeramiken

Die im Aufbau verwendete Piezokeramik besteht aus Blei-Zirkonat-Titanat, der Herstellungsprozess ist Abbildung 1.12 dargestellt.



Abbildung 1.12 – Herstellungsprozess von PZT-Keramiken. Die Verbindungen Bleioxid PbO , Titandioxid TiO_2 und Zirkoniumdioxid ZrO_2 werden gemischt und kalziniert. Nach dem Mahlen, Plastifizieren und Sprühtrocknen des Materials wird das Blei-Zirkonat-Titanat bei 100 MPa in seine spätere Form gepresst. Bei 1000° bis 1300° , je nach Material, wird der Keramikrohling im Elektroofen gesintert. Hierbei bildet sich das polykristalline keramische Gefüge der Keramik. Die Oberflächen der Keramik werden nachbearbeitet und eine leitende Metallschicht aufgebracht. Zuletzt wird die Keramik bei Temperaturen zwischen 20°C und 400°C in einem elektrischen Gleichfeld gepolt. Durch Polarisation erhalten die keramischen Bauteile ihre spezifischen, piezoelektrischen Eigenschaften. Aus [41].

Die Materialien Bleioxid PbO , Titandioxid TiO_2 und Zirkoniumdioxid ZrO_2 werden gemischt und kalziniert. Im nächsten Schritt erfolgt die Formgebung, beispielsweise durch Foliengießen oder Trockenpressen. Die möglichen Formen sind hierbei so vielfältig wie die Anwendungen. Die Keramikrohlinge, die dabei entstehen, werden in Elektroöfen bei Temperaturen zwischen 1000°C und 1300°C gesintert. Im Verlauf dieses Sinterprozesses bildet sich das polykristalline keramische Gefüge, das die Grundlage für die piezoelektrischen Eigenschaften darstellt. Nach präziser, mechanischer Oberflächennachbearbeitung, üblicherweise durch Schleifen, erfolgt der Polarisationsprozess. Bei Temperaturen zwischen 20°C

und 400 °C wird ein elektrisches Gleichfeld angelegt unter dessen Einfluss die Dipole im Material parallel zueinander ausgerichtet werden. Durch Polung erhalten die keramischen Bauteile ihre spezifischen, piezoelektrischen Eigenschaften [41]. Der in dieser Arbeit verwendete Ultraschallemitter ist eine flache runde Scheibe mit oben genannter Schwingungscharakteristik.

1.4 Akustische Sättigungs-NMR

Bei dem Prinzip der akustischen Sättigung der Kernspinresonanz (Acoustic Saturation of Nuclear Magnetic Resonance, ASNMR) wird akustische Strahlung verwendet um Übergänge zwischen den Zeeman-Energiezuständen im Magnetfeld \vec{B}_0 aus Abschnitt 1.1 zu induzieren. Dadurch kann man Auskunft über die relative Wichtigkeit der verschiedenen Mechanismen erhalten, die zur Spin-Gitter-Relaxation beitragen. Die Methode wurde 1952 erstmals vorgeschlagen [5] und wurde dann ausgiebig an Festkörpern angewandt. Dabei bedingt die Ultraschallwelle, die mit der Larmorfrequenz eingestrahlt werden muss ($\omega_{\text{US}} = \omega_0$, bzw. $\omega_{\text{US}} = 2\omega_0$), im Material periodische Abstandsänderungen der Gitteratome zueinander. Die elastischen Ultraschallwellen modifizieren periodisch das interne Magnetfeld aufgrund der gemeinsamen Bewegung der Spins sowie das interne elektrische Feld, welches das elektrische Quadrupolmoment der Kerne beeinflussen kann. Die Spins sehen durch den Ultraschall in einem schmalen Bereich der Frequenz eine erhöhte Temperatur des Gitters. Dadurch verringert sich das elektromagnetische Resonanzsignal und somit die T_1 -Relaxationszeit [5]. Das Wechselfeld kann auf zwei Arten an das Spinsystem ankoppeln: Zum einen erzeugt das Wechselfeld einen elektrischen Feldgradienten, welcher an ein Quadrupolmoment eines Kerns mit $I > 1/2$ ankoppelt. Bei diesen Kernen sind die Übergänge $\Delta m = \pm 1$ akustisch verboten, die Resonanzlinie kann aber mit der doppelten Larmorfrequenz gesättigt werden. Sättigung bedeutet eine Abschwächung der Intensität der Linie. Zum anderen muss ein Magnetfeldgradient vorhanden sein, damit es zu einem magnetisches Wechselfeld durch Positionsänderung des Atoms oder Moleküls kommt. Es existieren solche Magnetfeldgradienten zum Beispiel in der Umgebung von paramagnetischen Verunreinigungen.

In der Arbeit von André Engelbertz wurde mit einem Puls-NMR-Experiment qualitativ der Einfluss von US auf die Spin-Gitter-Relaxation in einem NaCl-Einkristall untersucht, um unter anderem zu zeigen, dass der auch in dieser Arbeit verwandte Aufbau für die gekoppelte NAR und NMR nutzbar ist. Es wurde in jener Arbeit die Verkürzung der T_1 -Zeit bei resonantem Ultraschall-Einstrahlen gemessen.

In dieser Arbeit wird der Ultraschalleinfluss bei Flüssigkeiten untersucht. Durch die fehlende Gitterstruktur mitteln sich die durch das Einstrahlen von Ultraschall induzierten Fluktuationen heraus. Durch den Ultraschall sollen magnetische und elektrische Nanopartikel interne HF-Felder induzieren, wodurch die Spin-Gitter-Relaxationsrate erhöht wird. Durch den Schallwechseldruck werden die Abstände der Kerne zueinander moduliert. In ersten Experimenten an magnetischen Dipolen als Kolloid in einer Flüssigkeit wurde eine Verringerung der T_1 -Zeit von 28 % gemessen [7], wobei in destilliertem Wasser kein Effekt gefunden wurde. Dort konnte elektronische Sättigung ausgeschlossen werden. In [8] wurden

vorläufige Ergebnisse von hochauflösender NMR an Flüssigkeiten unter Ultraschalleinfluss durchgeführt. Bei Mischungen aus 1,3,5-Trimethylbenzen, Cyclohexan und Chloroform-d wurden Verkürzungen der T_1 -Zeit von ^1H von bis zu 40 % gemessen, wobei dort der Ultraschall nicht-resonant eingestrahlt wurde. Es wird auch bemerkt, dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass der Effekt auf elektronische Sättigung des NMR-Systems zurückzuführen ist. Es wurde in [9] ein Effekt auf die T_1 -Zeit der Protonen des Wasser beschrieben, wobei hier zum einen auch die elektronische Sättigung nicht ausgeschlossen werden kann. Zum anderen verursachen unterschiedliche Gasgehalte im Wasser unterschiedliche T_1 -Zeiten. Ultraschalleinstrahlung entgast Flüssigkeiten, und in [9] wurde kein entgastes Wasser benutzt.

In dieser Arbeit wird der zusätzliche Effekt von Blei-Zirkonat-Titanat-Nanopartikeln auf die T_1 -Zeit mit Ultraschalleinstrahlung untersucht. Für die Partikel wird angenommen, dass sie unter dem Einfluss des hydrostatischen Schallwechseldrucks als HF-Emitter fungieren, die im Nahfeld ein mit der Ultraschallfrequenz oszillierendes elektrisches Wechselfeld erzeugen. Wenn die Partikelgröße einer runden Kugel von Gas in Wasser viel kleiner als die Schallwellenlänge ist, wird diese Kugel durch den Schallwechseldruck nicht asymmetrisch verformt, sondern der Radius wird sich symmetrisch vergrößern und verkleinern. Man kann sagen, dass der Druck von allen Seiten gleich ist. Das piezoelektrische Partikel in Wasser stellt aber ein elastisch anisotropes System dar, weil es eine bevorzugte piezoelektrische Antwortrichtung in dem Kristall gibt. Aufgrund des direkten piezoelektrischen Effekts oszilliert die Oberflächenpolarisation des Partikels mit der Ultraschallfrequenz. Ein elektrisches Wechselfeld erzeugt ein magnetisches Wechselfeld, welches auch mit der Ultraschallfrequenz oszilliert. Dort, wo der Ultraschall resonant eingestrahlt wird, werden zusätzliche Felder erzeugt, die mit Larmorfrequenz oszillieren. Um diese Frequenz herum wird die spektrale Dichte erhöht. Dadurch findet die Relaxation schneller statt.

Das Magnetfeld $\vec{B}_1(t)$, dass durch einen Solenoiden erzeugt wird, ist nicht über das gesamte Probenvolumen homogen. Durch einen 90° - oder 180° -Puls werden nur die Spins der Teilchen in einem bestimmten Probenvolumen wirklich um 90° oder 180° gedreht, und die Teilchen, die dieses Volumen vor einem folgenden Puls nicht verlassen, erfahren wieder den richtigen Puls.

Die Teilchen einer Flüssigkeit unterliegen der Brownschen Bewegung, also der thermisch getriebenen stochastischen Eigenbewegung. Dabei gilt für die mittlere quadratische Verschiebung eines Teilchens pro Zeiteinheit

$$\sigma^2 = \frac{k_B T}{3r\pi\eta}.$$

η ist die Viskosität und beträgt für Wasser bei 25°C $0,891 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Der Radius r eines Wassermoleküls beträgt ca. 60 pm . Daraus ergibt sich für ein Wassermolekül bei 25°C eine mittlere quadratische Verschiebung von $\sigma^2 = 0,817 \text{ }\mu\text{m}^2/100 \text{ ms}$.

Aufgrund der Ultraschallwelle wird zusätzlich zu den Druckschwankungen durch den Schallstrahlungsdruck eine Bewegung in Flüssigkeiten induziert. Die Moleküle bewegen sich zusätzlich zur Brownschen Bewegung. Nach [42] kann diese Bewegung je nach Pulsdauer und eingestrahelter US-Amplitude in Gewebe mehrere Mikrometer betragen. Die Kerne wandern dadurch weiter aus dem Bereich heraus, in dem der „richtige“ Puls eingestrahlt wird. Dabei

ist zu beachten, dass die Bewegung der Moleküle der Flüssigkeit durch den Schallstrahlungsdruck ein kompliziertes hydrodynamisches Problem darstellt. In dieser Arbeit wird auch hier der Einfluss von Blei-Zirkonat-Titanat untersucht.

Zusätzlich entsteht noch ein Bewegungseffekt durch die Größenoszillation der piezoelektrischen Nanopartikel. Es entstehen „Wellen“ in der Flüssigkeit. Dieser Effekt ist aber vernachlässigbar klein.

2 Aufbau und PZT-Proben

2.1 Der supraleitende Magnet

Das konstante Magnetfeld B_0 wird von einem Supraleiter 2. Art erzeugt. Es ist ein Solenoid von 680 mm Länge mit einer Raumtemperaturbohrung von 75 mm Durchmesser und einer zweistufigen Helium-Stickstoff-Kühlung. Das Magnetfeld kann von 0 T bis 5 T eingestellt werden und über Shimmen¹ eine Homogenität von unter 0,1 ppm erreicht werden. Diese Homogenität besteht nur für den Bereich des Probenvolumens, weswegen durch eine genau justierte Halterung die Probe immer an dieselbe Stelle gebracht werden kann.

Die Resonanzfrequenz des verwendeten Schallemiters liegt bei 18,27 MHz. Auf diese Frequenz wird die Larmorfrequenz der Protonen durch das Magnetfeld angepasst. Mit Gleichung (1.2) ergibt sich ein Feld von ca. 0,429 T.

2.2 Die Helmholtzspulen

Hauptsächlich aufgrund von Ohmschen Verlusten am Brückenkontakt zwischen den supraleitenden Spulendrähten sinkt der im Magneten gespeicherte Stromfluss und somit das Magnetfeld ab. Die Larmorfrequenz nimmt dadurch 200 Hz/h ab. Man kann den Magnetfeld-drift durch ein Helmholtzspulenpaar ausgleichen. Die Spulen haben einen mittleren Radius von $r = 0,957$ m und stehen im Abstand von 0,8 m. Sie haben jeweils 12 Wicklungen.

Das Magnetfeld des Helmholtzspulenpaares kann man mit dem Biot-Savart-Gesetz berechnen und erhält für zwei gleiche Spulen, die parallel und coaxial im Abstand ihres Radius r einander gegenüberstehen im Achsenmittelpunkt [43]

$$H = \mu_0 \frac{8IN}{r\sqrt{125}}.$$

Der Maximalstrom, der durch die Helmholtzspulen geleitet werden kann, beträgt $I = 40$ A. Man erhält für das maximale Magnetfeld des verwendeten Spulenpaares einen Wert von 0,451 mT; dies entspricht einer theoretischen Frequenzverschiebung von 20 kHz. Praktisch kann man eine Frequenzverschiebung von 5 kHz in der Bohrung des supraleitenden Magneten erreichen.

¹Homogenisieren des Magnetfeldes durch externes Anbringen von Eisensiliziumblechen

2.3 NMR-Elektronik

In Abbildung 2.1 ist schematisch die bei der Kernresonanzspektroskopie verwendete Elektronik dargestellt. Der Hochfrequenz-Generator erzeugt Sinus-Schwingungen mit der gewünschten Frequenz für die NMR-Spektroskopie. Die Frequenzstabilität beträgt 10^{-8} Hz/d. Das Signal wird im Splitter geteilt, um später mit dem empfangenen Signal im roten Zweig gemischt zu werden. Im grünen Zweig befindet sich die Sendeelektronik. Dort wird das vom HF-Generator erzeugte Signal abgeschwächt und dann über den Pulsformer mit einer rechteckigen Einhüllenden in die gewünschte Länge gebracht. Für die NMR stellt man an der Zeiteinheit die 90° - und 180° -Pulse ein. Die 90° -Pulse haben typischerweise eine Länge von $16 \mu\text{s}$ und die 180° -Pulse eine Länge von $33 \mu\text{s}$. Sie werden über den Rechner getriggert. Der Bandpass sorgt für eine Reduktion des Rauschens, damit dieses im Breitbandverstärker nicht mitverstärkt wird.

Das Diodenpaar, welches sich in Abbildung 2.1 unterhalb der grünen Sendeeinheit befindet, sperrt die Niederamplitudensignale, die aus der Sende- und Empfangsspule kommen. Der Breitbandverstärker hat einen niederohmigen Ausgang, und die Signale aus der NMR-Spule würden hier auf Masse gezogen. Bei den Signalen aus der NMR-Spule wird bei dem Diodenpaar die Durchbruchspannung nicht erreicht.

Im roten Bereich befindet sich die Empfangseinheit. Die Signale der NMR-Spule werden dort zunächst von den Signalen der Sendeeinheit getrennt. Das Hochamplitudensignal aus dem Sendekreis wird am geerdeten Diodenpaar kurzgeschlossen und mit einem 180° -Phasensprung reflektiert. Das $\lambda/4$ -Kabel sorgt dafür, dass die Hochamplitudensignale aus dem Sendekreis mit der Reflexion am Diodenpaar destruktiv interferieren. Die Niederamplitudensignale der NMR-Spule sehen einen 50Ω Widerstand am Vorverstärker und gelangen somit in den Vorverstärker.

In der rot unterlegten Empfangselektronik muss das Signal zunächst wieder verstärkt werden. Zwischen den Verstärkerstufen befindet sich noch ein Bandpass, damit auch an diesem Punkt das Rauschen wieder reduziert wird. Im Mischer wird das verstärkte Megahertz-Signal der NMR-Antenne mit dem Megahertz-Signal des HF-Generators auf einige Kilohertz heruntergemischt. Die Mischfrequenz liegt wenige Kilohertz höher als die Larmorfrequenz der Protonen. Da das Magnetfeld langsam abnimmt mit der Zeit ist somit gewährleistet, dass die Larmorfrequenz nicht über die Mischfrequenz streicht. Über den weiteren Bandpass zur Rauschreduktion wird das Signal vom digitalen Oszilloskop aufgezeichnet, dann von einem Rechner ausgelesen und kann analysiert werden.

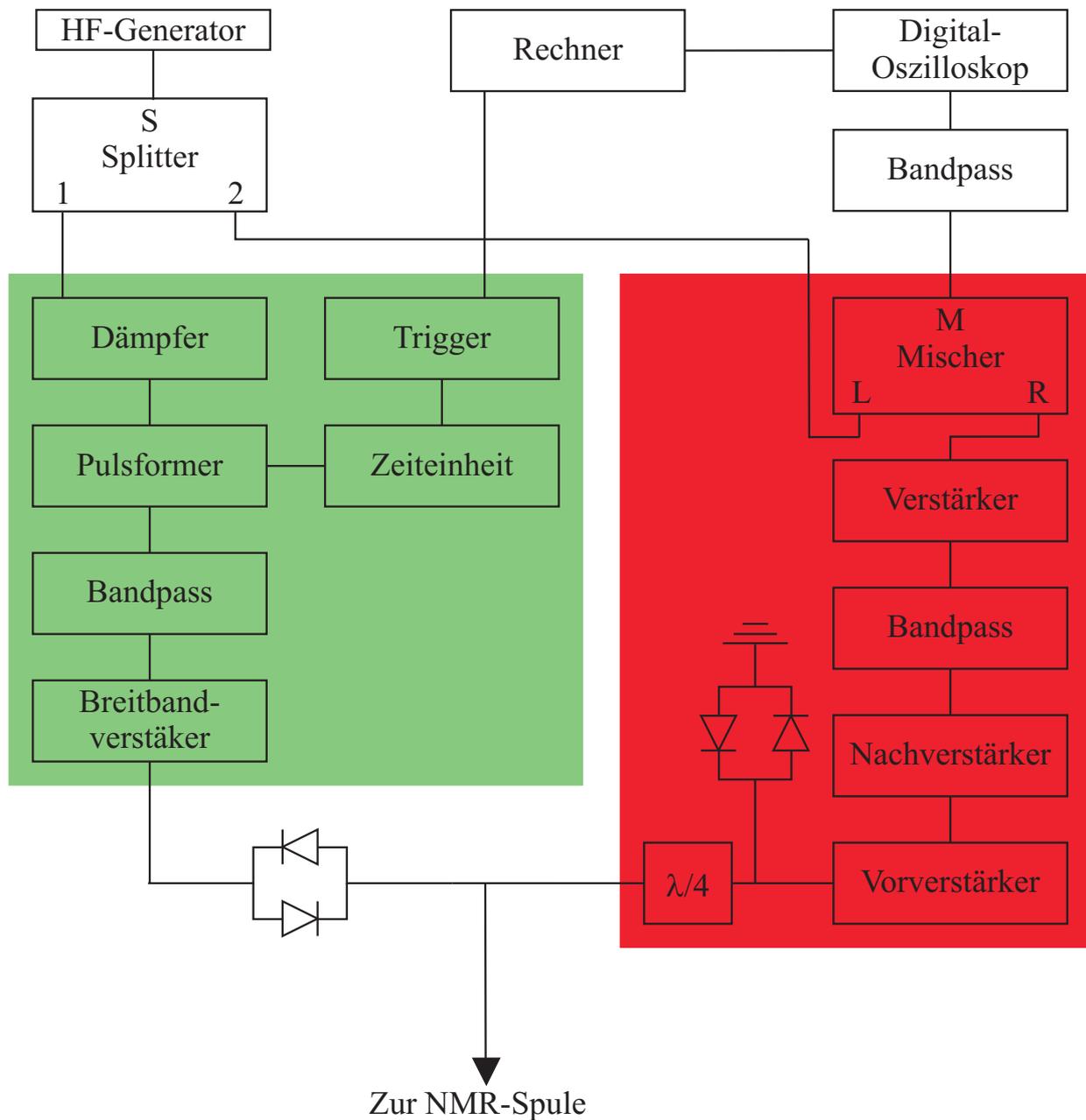


Abbildung 2.1 – NMR-Elektronik mit Sende- (grün) und Empfangselektronik (rot). Das Signal des Hochfrequenz-Generators wird zunächst gesplittet, ein Teil geht zum Empfangszweig, der andere zum Sendezweig. Im Sendezweig wird das Signal abgeschwächt und mit der Zeiteinheit in die für die 90° - und 180° -Pulse gewünschte Länge gebracht. Über den Rechner werden die Pulse getriggert und die Reihenfolge der Pulse über ein Delay gesteuert. Der Bandpass nach dem Pulsformer sorgt für eine Rauschreduktion, damit nur die Grundfrequenz im Breitbandverstärker verstärkt wird. Das Diodenpaar unterhalb der Sendeeinheit verhindert, dass die Niederamplitudensignale aus Sende- und Empfangsspule in den Sendezweig gelangen. Vor dem Empfangszweig werden die Sendesignale von den Empfangssignalen aus der NMR-Spule durch die Kombination aus $\lambda/4$ -Kabel und geerdetem Diodenpaar getrennt. Im Empfangszweig durchläuft das Signal mehrere Verstärkerstufen, wird durch den Bandpass rauschreduziert und im Mischer mit dem Hochfrequenzsignal auf wenige Kilohertz herunter gemischt. Auch dieses Signal wird durch einen Bandpass geschickt, vom Digitaloszilloskop aufgezeichnet und vom Rechner ausgelesen.

2.4 NMR-Antenne und Ultraschallemitter

In Abbildung 2.2 ist der Aufbau der NMR-Antenne mit dem Ultraschallemitter dargestellt.

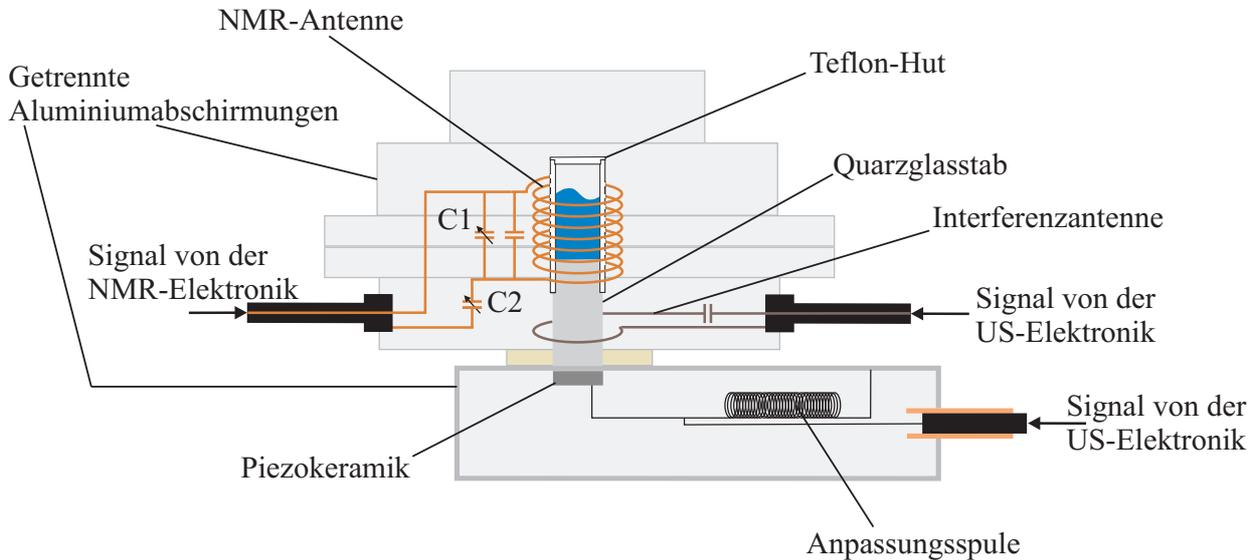


Abbildung 2.2 – Aufbau von NMR-Antenne mit Ultraschallemitter. Die Resonanzfrequenz der orangefarbenen NMR-Spule wird über das Kondensatorpaar C1 eingestellt, und über C2 wird die Impedanz angepasst. Die Flüssigkeitsprobe befindet sich in einem Teflonröhrchen mit Deckel oberhalb eines Quarzglasstabs. Hierüber wird der Ultraschall, der durch die Piezokeramik erzeugt wird, in die Probe eingestrahlt. Die Keramik bekommt von der US-Elektronik (Abbildung 2.3) über ein von einem Kupferrohr umhüllten, doppelt abgeschirmten Kabel die HF-Signale vom Frequenzgenerator. Durch eine Spule findet Impedanzanpassung statt, als Masse dient die Aluminiumabschirmung. Die Interferenzantenne (braun) löscht den Empfang von elektromagnetischen Übersprechern in der NMR-Spule aus. Die NMR-Spule bekommt ihr Signal von der NMR-Elektronik. Zur weiteren Reduktion der elektromagnetischen Übersprecher sind NMR-Spule und Ultraschallemitter in Aluminiumdosen eingefasst. Die obere Hälfte der oberen Aluminiumdose kann entfernt werden, um die Proben auszutauschen.

2.4.1 NMR-Antenne

Die Pulse der Sendeeinheit werden durch ein Koaxialkabel über die NMR-Antenne in die Probe eingestrahlt. Die Spule ist ein Solenoid aus $N = 10$ Wicklungen, einer Länge l von ca. 14,5 mm und einem Radius r von ca. 4,5 mm. Dadurch hat die Spule eine Induktivität von $4,3 \cdot 10^{-7}$ H. Dies wurde nach [44] für eine endlich lange Zylinderspule mit

$$L = N^2 \frac{\mu_0 \pi r^2}{l + 2r/2, 2} \quad (2.1)$$

berechnet. Praktisch wird sich ein kleinerer Wert ergeben, da die Berechnung nach Gleichung (2.1) für eine perfekte Spule ohne Verluste gilt. Die Spule besitzt eine feste Induktivität, und über C1 wird die Resonanzfrequenz des Schwingkreises festgelegt. Die Kapazität

C1 besteht aus zwei Kondensatoren, wovon der feste Kondensator 152 pF hat und der zweite von 10 bis 40 pF geregelt werden kann. Der Kondensator C2 dient zur Impedanzanpassung an das Koaxialkabel und ist von 4 bis 20 pF regelbar. Der Schwingkreis wird auf eine Resonanzfrequenz von 18,27 MHz eingestellt, die der Resonanzfrequenz des Ultraschallsystems angepasst ist.

Die Proben werden mittig in die NMR-Spule eingebracht und haben ein Volumen von 100 μL . Bei einem Radius des Teflon-Huts von 5,8 mm ergibt sich eine Füllhöhe von 3,78 mm.

Die Schwingkreis hat eine gemessene Güte von ca. 40 und die Spule einen Füllfaktor von 0,11, berechnet mit: $\text{Füllfaktor} = \frac{\text{Volumen(Probe)}}{\text{Volumen(Torusspule)}}$.

2.4.2 Ultraschallemitter

Der Ultraschall wird von einer Piezokeramik erzeugt. Diese ist leitend auf ein Aluminiumgehäuse geklebt, welches hochfrequente Störsignale von innen nach außen so weit wie möglich abschirmen soll. Die Keramik bekommt von außen über ein von einem Kupferrohr umhüllten, doppelt abgeschirmten Kabel die HF-Signale vom Frequenzgenerator, die durch den Ultraschallverstärker um 13 dB verstärkt werden (Abbildung 2.3).

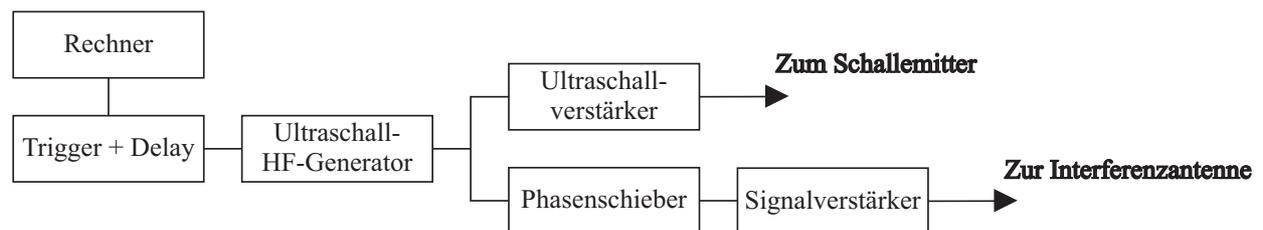


Abbildung 2.3 – Aufbau der Ultraschallelektronik. Der Rechner steuert die Triggereinheit und das Delay. Von dort aus wird der Ultraschall-Hochfrequenz-Generator angesteuert. Das Signal wird geteilt und zum einen über den US-Verstärker zum Schallemitter und zum anderen über einen Phasenschieber und Signalverstärker zur Interferenzantenne geleitet.

Die Spule, in Abbildung 2.2 schwarz dargestellt, dient zur elektrischen Impedanzanpassung, das Aluminiumgehäuse gleichzeitig als Masse. Durch das Aluminiumgehäuse hindurch wird der Ultraschall über einen Quarzglasstab in die Probe übertragen. Der akustische Impedanzsprung von Aluminium zu Quarzglas beträgt 15 %. Das Schallsystem erzeugt im NMR-System erhebliche elektromagnetische Übersprecher. Sie werden auch von der NMR-Antenne empfangen und durch die Verstärker verstärkt. Diese elektromagnetischen Übersprecher sind ein kohärentes Wechselfeld, das nun in der Lage ist, die Magnetisierung - ähnlich wie 90°- und 180°-Puls - zu drehen.

Sie werden durch die in Abbildung 2.2 hellgrau dargestellten Aluminiumabschirmungen abgeschwächt. Diese verhindern, dass - hier von außen - elektromagnetische HF-Felder von der NMR-Spule aufgenommen werden können; siehe hierzu Abbildung 2.4a und Abbildung 2.4b. Die Wandstärke der Aluminiumabschirmung beträgt mindestens 2 mm, was bei einer Frequenz von 18,26 MHz und einer Skintiefe von $1,9 \cdot 10^{-5}$ m für Aluminium, 104 Skintiefen entspricht. Somit ist das Gehäuse bei der verwendeten Frequenz undurchlässig für elektro-

magnetische Signale. Ursache für die elektromagnetischen Übersprecher sind HF-Felder, die durch die Bohrung in der Aluminiumabschirmung um die NMR-Antenne dort eindringen und HF-Felder, die auf die Kabel wirken.

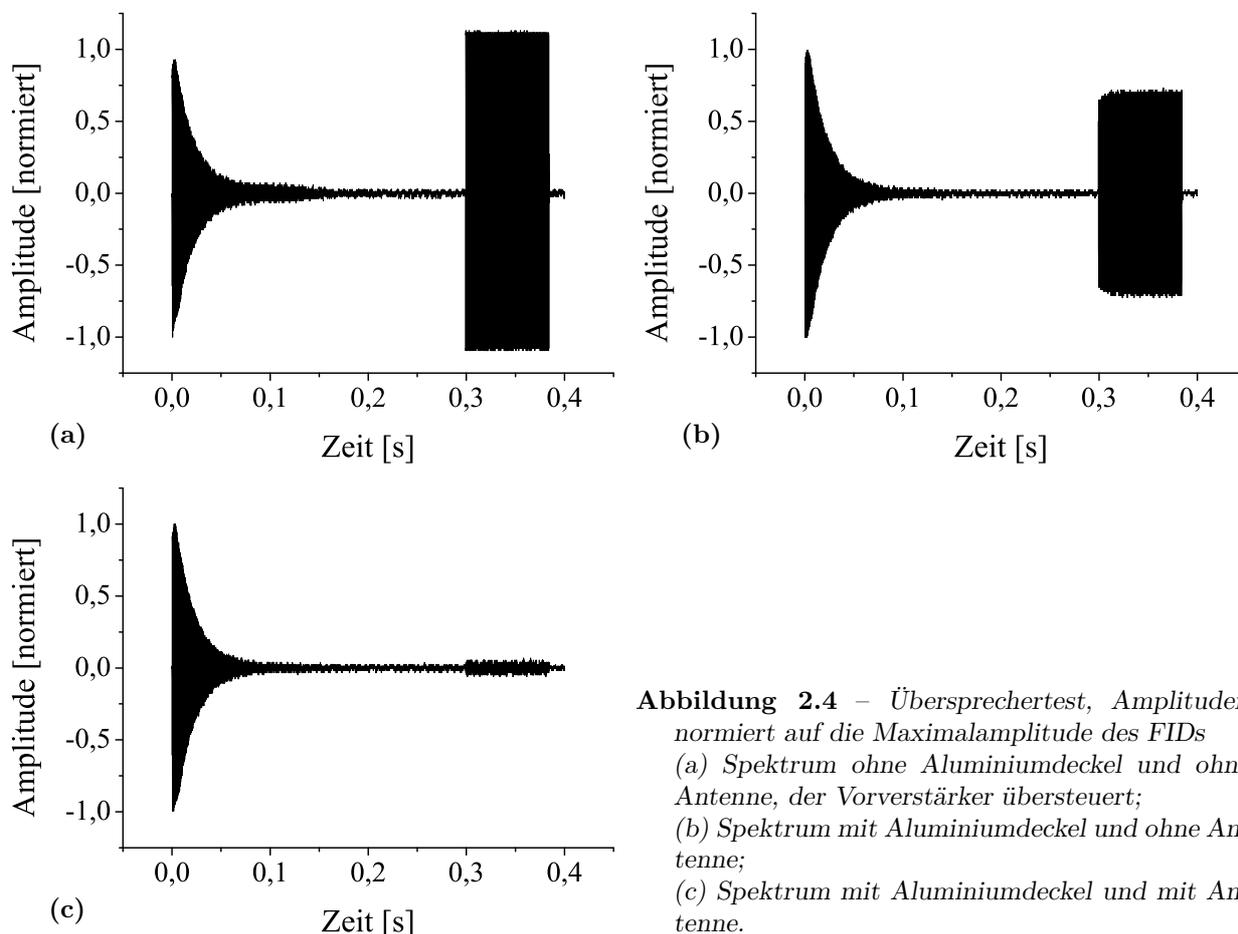


Abbildung 2.4 – Übersprechertest, Amplituden normiert auf die Maximalamplitude des FIDs

Zur Minimierung dieser Restübersprecher in Abbildung 2.4b befindet sich um den Quarzglasstab herum eine Interferenzantenne. Über einen 18 pF Kondensator wird sie impedanzangepasst. Die Interferenzantenne bekommt das Signal auch vom US-Generator (siehe Abbildung 2.3). Dieses Signal wird aber durch Phasenschieber (NSEC Delay 2058 der Firma Canberra) und Amplitudenregelung durch den Signalverstärker Triple Power Supply EA-PS 3332-03 so manipuliert, dass es durch destruktive Interferenz die elektromagnetischen Übersprecher minimiert, wie in Abbildung 2.4c dargestellt.

2.5 Probenherstellung

In dieser Arbeit wurde Blei-Zirkonat-Titanat in der Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,48}\text{Zr}_{0,52})\text{O}_3$ untersucht. Das Material wurde von der Firma CeramTec AG zur Verfügung gestellt. Es

handelt sich um Blei-Zirkonat-Titanat, das zur Herstellung von Piezokeramiken verwendet wird. Im Produktionsprozess werden zunächst Bleioxid PbO , Titandioxid TiO_2 und Zirkoniumdioxid ZrO_2 gemischt und dann bei 800° bis 900° kalziniert.

Am Institut wurde es dann mit einer Kugelmühle der Firma Fritsch 60 Minuten bei einer Amplitude von 3 gemahlen. Aufgrund der mechanischen Spannungen an der Domänengrenze bricht das Teilchen beim Mahlen dort eher. Das Pulver wurde dann in verschiedenen Konzentrationen in destilliertes Wasser gegeben. Durch Immersion der Glasprobenbehälter in ein Ultraschallbad für wenige Minuten können die Partikel getrennt und aufgeschüttelt werden. Die Partikel haben allerdings eine starke Tendenz zu koagulieren und nach wenigen Minuten vollständig zu sedimentieren. Deshalb wurde im Herstellungsprozess der Proben in das Wasser zunächst Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 5000 gegeben. Die Polyacrylsäure hat die chemische Formel $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-]_n$ und wurde von der Firma Acros Organics erworben. Es befinden sich im Durchschnitt $n=70$ Moleküle in einer Kette der Polyacrylsäure. Es wurde immer eine Konzentration in Wasser von 0,1 Massengewichtsprozent gewählt. Zur gleichmäßigen Vermischung wurde das Wasser in einem Becherglass durch einen Magnetrührer ständig in Bewegung gehalten.

Durch die Polyacrylsäure ändert sich der pH-Wert des Wassers auf 3 bis 4. Mit 2 Tropfen einer 2m Natronlauge wurde er wieder neutralisiert. Das PZT-Pulver wurde abgewogen, in 1 – 2 g Wasser im Ultraschallbad aufgeschüttelt und dann zu dem Wasser mit der Polyacrylsäure gegeben. Es entsteht ein Kolloid aus PZT-Partikeln in Wasser.

Durch die Polyacrylsäure kann mit den Proben mehrere Stunden gearbeitet werden. Nach der vollständigen oder teilweisen Sedimentation ist es aber kein Problem, die Partikel im Ultraschallbad wieder aufzuschütteln und voneinander zu trennen.

3 Messungen und Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die im Verlauf dieser Arbeit durchgeführten Messungen und erhaltenen Ergebnisse vorgestellt. Die untersuchten Wasserproben haben in allen Messungen ein Volumen von 100 μL , die mit einer Mikroliterpipette abgemessen werden. In Abschnitt 3.2 werden die Untersuchungen an NMR mit US vorgestellt.

3.1 NMR-Messungen an PZT-Suspensionen

Es werden nun zunächst die Untersuchungsergebnisse des NMR-Signals von in Wasser suspendiertem Blei-Zirkonat-Titanat vorgestellt. In dieser Arbeit wurden zwei Messsequenzen für die Kernspinresonanzspektroskopie verwendet, die hier vorgestellt werden.

3.1.1 Inversion-Recovery-Sequenz zur T_1 -Zeitmessung

In Abbildung 3.1 ist der zeitliche Verlauf der Inversion-Recovery-Sequenz dargestellt. Die

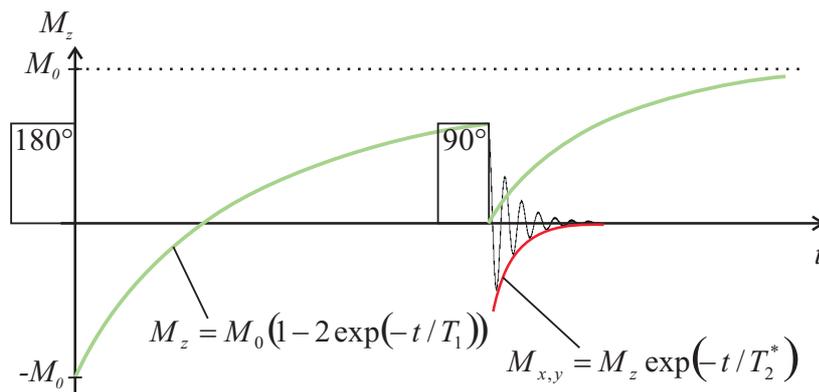


Abbildung 3.1 – Die Inversion-Recovery-Sequenz. Die Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 wird durch den 180° -Puls invertiert und baut sich nach Gleichung (3.2) wieder auf. Wird nun ein 90° -Puls eingestrahlt, so dreht dieser die momentan vorhandene z -Magnetisierung in die x - y -Ebene und es entsteht ein FID. Die Amplitude des FIDs nimmt mit der charakteristischen Relaxationszeit T_2^* ab.

Sequenz beginnt mit dem Einstrahlen eines 180° -Pulses, der die Magnetisierung \vec{M} entlang der z -Achse invertiert. Die z -Magnetisierung baut sich mit der charakteristischen Zeit T_1 wieder auf. Mit einem 90° -Puls wird die bei t_{90° in der z -Ebene vorhandene Magnetisierung

abgefragt. Wenn die Amplitude des 90° -Pulses gegen Null geht, ist er im Nulldurchgang der Exponentialkurve und mit

$$T_1 = t_0 / \ln 2 \quad (3.1)$$

kann man direkt die Spin-Gitter-Relaxationskonstante messen. Alternativ fragt man nach dem 180° -Puls zu verschiedenen Zeiten mit dem 90° -Puls die Magnetisierung ab, kann dann eine Exponentialkurve mit

$$M_z(t) = M_0 (1 - 2 \exp(-t/T_1)), \quad (3.2)$$

anpassen und erhält T_1 auf diese Weise.

3.1.2 Spin-Echo-Sequenz zur T_2' -Zeitmessung

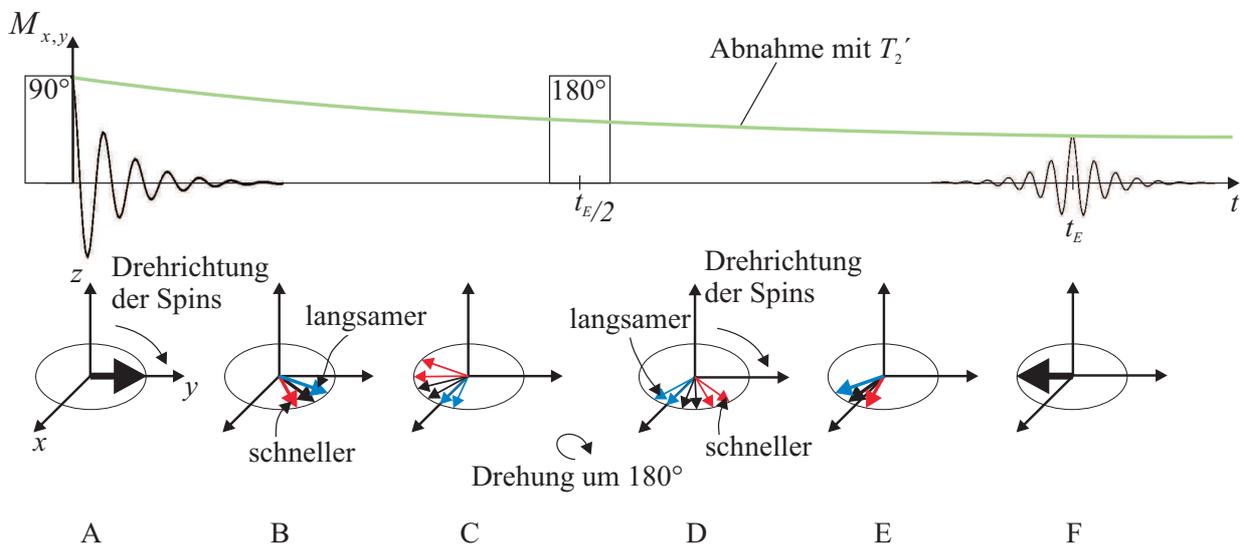


Abbildung 3.2 – Die Spin-Echo-Sequenz. Durch einen 90° -Puls wird die Gleichgewichtsmagnetisierung aus der z -Richtung in die x - y -Ebene gedreht (A). Nun dephasiert das Spinensemble weil die Magnetisierung in der x - y -Ebene verschwindet (B, C). Strahlt man nun zu einer Zeit $t_E/2$ einen 180° -Puls ein, so spiegelt dieser die Spins an der x -Achse (D). Die schnelleren Spins laufen nun den langsameren hinterher und holen diese wieder ein (E), wodurch sie rephasieren und das sogenannte Echo bei t_E entsteht (F). Das Maximum der Amplitude nimmt dabei mit der charakteristischen Zeit T_2' ab (grüne Kurve).

Die Spin-Echo-Sequenz besteht aus einem 90° -Puls mit darauffolgendem 180° -Puls. In Abbildung 3.2 sieht man den durch den 90° -Puls erzeugten FID in der x - y -Ebene (A). Wie in Abschnitt 1.1.2 beschrieben, verschwindet die Magnetisierung in der x - y -Ebene durch die Dephasierung des Spin-Ensembles. Einige Spins rotieren schneller als andere und laufen somit vor und andere Spins rotieren langsamer (B, C). Durch den 180° -Puls werden, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, die Spins entlang der x -Achse gespiegelt. Nun sind die schnellen hinter den langsamen Spins (D) und holen diese ein (E), bis das Ensemble rephasiert und wieder eine messbare Magnetisierung entsteht (F). Dies wird Echo genannt. Die maximale Amplitude fällt mit T_2' ab. T_2' kann bestimmt werden, wenn man die gesamte Sequenz aufzeichnet und an die Sequenz, wie in Abbildung 3.2, eine Kurve nach Gleichung (1.7) anpasst.

3.1.3 Einfluss auf die T_1 -Zeit

Für verschiedene Massenkonzentrationen des PZT-Pulvers in Wasser wird mit der Inversion-Recovery-Sequenz in Abbildung 3.1 die T_1 -Zeit gemessen. Dazu wird der 90° -Puls so gesetzt, dass er im Nulldurchgang der sich wieder aufbauenden z -Magnetisierung steht, der FID also minimal wird. Der 90° -Puls befindet sich nun bei t_0 und über Gleichung (3.1) erhält man die longitudinale Relaxationszeit. Die 180° - und 90° -Pulse haben Längen von $33 \mu\text{s}$ und entsprechend $16 \mu\text{s}$.

Bei Messungen an verschiedenen Konzentrationen sieht man eine Verlängerung der Relaxationszeit bei steigender PZT-Konzentration, wie in Abbildung 3.3 dargestellt. 0 % PZT-Konzentration bedeutet Wasser. Die Werte sind für jede Messreihe auf die Anfangsrelaxationszeit des Wassers normiert. Der obere der beiden Punkte ist der Wasserwert nach der Messung der PZT-Konzentrationen. Dort ist ersichtlich, dass die T_1 -Zeit von Wasser, die zeitlich nach der Messung der PZT-Konzentrationen gemessen wurde, größer geworden ist. Die T_1 -Zeit ist aber kleiner als der zuletzt gemessene PZT-Wert. In Tabelle 3.1 stehen die Absolutwerte. Der letzte Wert der Tabelle steht für die Messung am Wasser nach der Messung an den PZT-Konzentrationen.

Tabelle 3.1 – T_1 -Zeiten von verschiedenen PZT-Konzentrationen von zwei Messreihen. 0% steht für Wasser, wobei der obere Wert vor und der untere Wert nach den PZT-Konzentrationen gemessen wurde. Die Relaxationszeiten nehmen mit steigender PZT-Konzentration zu, die T_1 -Zeit von Wasser ist am Ende der Messung höher als zu Beginn. Der Fehler wurde für alle Werte mit ± 20 ms geschätzt.

Messung 1		Messung 2	
PZT-Konzentration	T_1 [ms]	PZT-Konzentration	T_1 [ms]
0	2265	0	2258
0,01	2294	0,01	2301
0,02	2294	0,02	2323
0,03	2308	0,03	2352
0,04	2316	0,04	2359
0,05	2337	0,05	2373
0,06	2359	0,06	2380
0,07	2323	0,07	2395
0,08	2380	0,08	2409
0,09	2380	0,09	2460
0,10	2424	0,10	2460
0	2323	0	2438

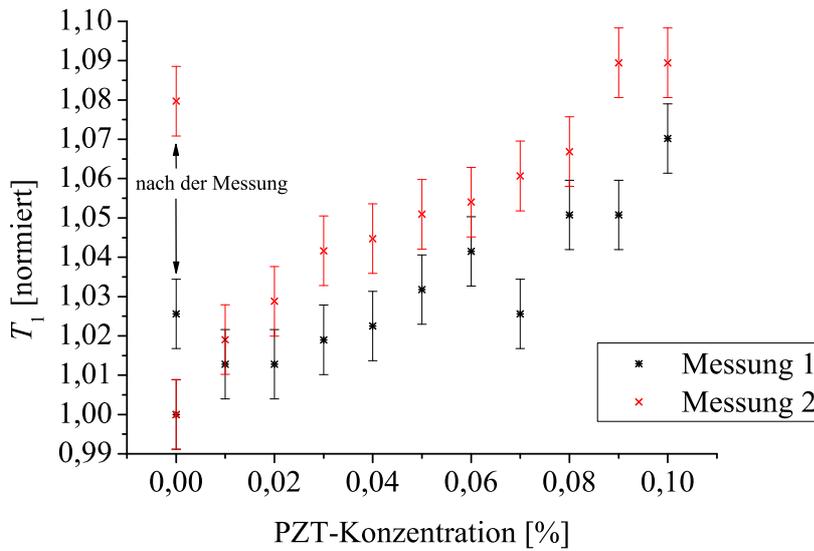


Abbildung 3.3 – T_1 -Zeit (normiert auf $T_1(\text{H}_2\text{O})$ zu Beginn der Messreihe) gegen die PZT-Konzentration aufgetragen. 0% steht hierbei für Wasser. Die Fehler wurden mit ± 20 ms abgeschätzt und normiert.

3.1.4 Einfluss auf die T_2' -Zeit

Es wird eine Spin-Echo-Sequenz, wie in Abbildung 3.2, zur Messung der T_2' -Zeit benutzt. Die untersuchten Wasserproben haben Blei-Zirkonat-Titanat-Massenkonzentrationen von 0,01 % bis 0,05 %. Die Pulslänge des 90° -Pulses beträgt $16 \mu\text{s}$ und die des 180° -Pulses $33 \mu\text{s}$ bei einer Larmorfrequenz zwischen 18,261464 MHz und 18,261546 MHz. Der Magnetfelddrift wurde mit den Helmholtzspulen ausgeglichen, jedoch ist eine exakte Einstellung schwierig. Es wurde für die Helmholtzspulen ein timestep von 2475 ms gewählt. Die Position der 180° -Pulse wird in 100-ms-Intervallen von 200 ms bis 700 ms variiert um für die Anpassung der Exponentialfunktion nach Gleichung (1.7) eine bessere Statistik zu erhalten.

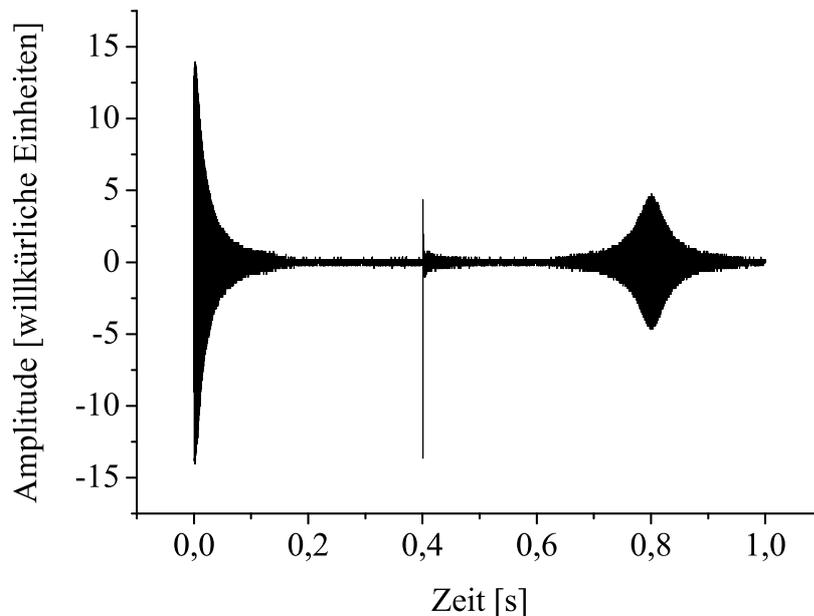


Abbildung 3.4 – Spin-Echo-Spektrum für Wasser. Aufgetragen ist die Amplitude in willkürlichen Einheiten gegen die Zeit. Zunächst sieht man den FID des 90° -Pulses, bei 400 ms dann den FID des 180° -Pulses. Das Spin-Echo hat sein Maximum bei 800 ms. Die Abnahme der Peak-Amplitude von 90° -FID zu Echo ist zu erkennen.

Ein aufgenommenes Spektrum für Wasser ist beispielhaft in Abbildung 3.4 zu sehen. Dort wird der 180° -Puls bei 400 ms eingestrahlt. Die Amplitudeneinheiten sind willkürlich.

Pro Messung werden die maximalen Amplituden aus 15 Spektren des 90°-FIDs und des Echos abgelesen. Die Amplituden der Echos werden auf die Amplituden der 90°-FIDs normiert und gegen die Echozeit aufgetragen, siehe Abbildung 3.5.

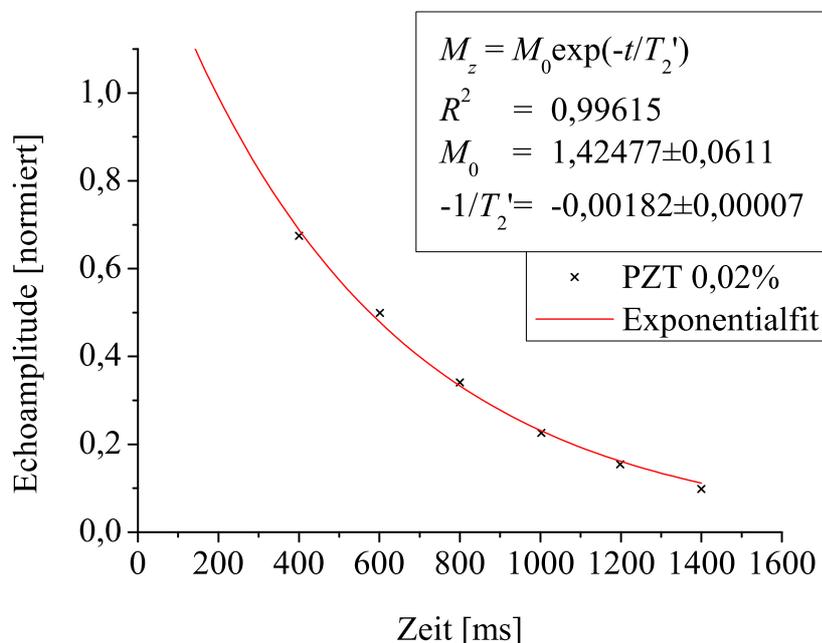


Abbildung 3.5 – Normierte Echoamplitude gegen die Zeit [ms] aufgetragen. Jeder Datenpunkt ist über 15 Spektren gemittelt. Daran ist mit Origin eine Exponentialfunktion nach Gleichung (1.7) angepasst. Im Kasten stehen die von Origin ausgegebenen Anpassungswerte.

An die Messwerte ist die Exponentialfunktion nach Gleichung (1.7) angepasst. In Tabelle 3.2 sind die Ergebnisse für T_2' und dem von Origin ausgegebenen Fehler dargestellt. Der Fehler für T_2' wird nach Gaußscher Fehlerfortpflanzung berechnet.

Man erkennt, dass sich durch die Zugabe von Blei-Zirkonat-Titanat die transversale Zeitkonstante T_2' verlängert. Es kann jedoch kein Zusammenhang mit der Konzentration festgestellt werden. Dies kann an dem geringen Konzentrationsunterschied zwischen den Proben liegen.

Tabelle 3.2 – Ergebnisse der Anpassung von Gleichung (1.7) an die Spektren für verschiedene PZT-Konzentrationen. T_2' ist mit seinem Fehler $\Delta T_2'$ angegeben, welcher durch Gaußsche Fehlerfortpflanzung berechnet wird.

	$1/T_2'$ [ms^{-1}]	$\Delta 1/T_2'$ [ms^{-1}]	T_2' [ms]	$\Delta T_2'$ [ms]
Wasser	0,00190	0,00008	521	22
PZT 0,01%	0,00185	0,00006	541	18
PZT 0,02%	0,00182	0,00007	549	21
PZT 0,03%	0,00187	0,00008	535	23
PZT 0,04%	0,00185	0,00009	541	26
PZT 0,05%	0,00185	0,00008	541	23

3.2 Untersuchung des Ultraschalleinflusses

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des Ultraschalleinflusses auf das NMR-Signal von Wasser und in Wasser suspendiertem Blei-Zirkonat-Titanat vorgestellt. Die dazugehörigen Messesequenzen werden kurz beschrieben.

3.2.1 Inversion-Recovery-Sequenz mit Ultraschall

Die Sequenz ist wie in Abbildung 3.6 aufgebaut und der Ultraschall wird zwischen 180°- und 90°-Puls resonant eingestrahlt. Dann wird das System mit $T_{1,US}$ schneller relaxieren und früher in den Gleichgewichtszustand zurückkehren. Im nicht-resonanten Fall hat der Ultraschall keinen Einfluss auf die Relaxation. Mit dem 90°-Puls wird die Magnetisierung in z -Richtung abgefragt.

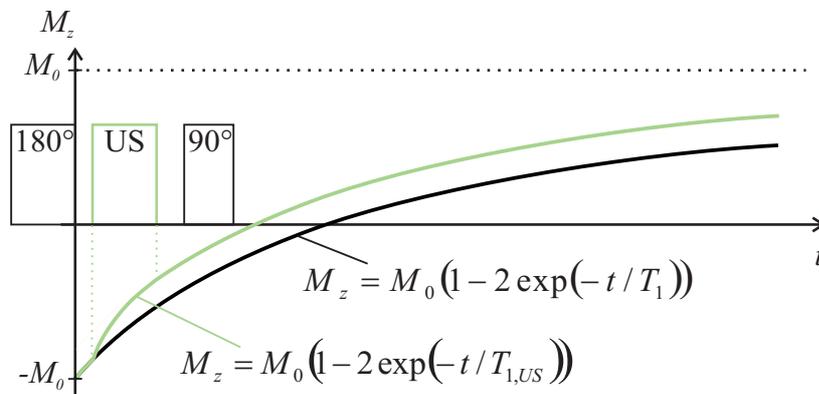


Abbildung 3.6 – Inversion-Recovery-Sequenz mit Ultraschall. Zwischen 180°- und 90°-Puls wird ein Ultraschallpuls eingestrahlt. Wenn US-Frequenz und Larmorfrequenz übereinstimmen, dann wird das System schneller relaxieren mit $T_{1,US}$. Der exponentielle Wiederaufbau der Gleichgewichtsmagnetisierung ist in grün dargestellt.

3.2.2 Spin-Echo-Sequenz mit Ultraschallpuls

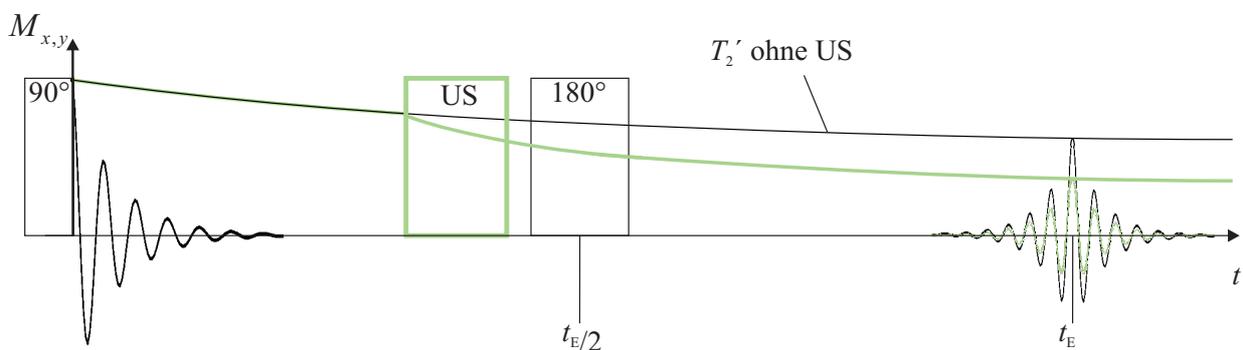


Abbildung 3.7 – Spin-Echo-Sequenz mit Ultraschallpuls. Aufgetragen ist die Quermagnetisierung $M_{x,y}$ mit den HF-Pulsen gegen die Zeit. Die Amplitude des Spin-Echos wird durch den US-Einfluss reduziert. Durch die Bewegung wird das Spin-Echo ausgelöscht, denn die Kerne bewegen sich zusätzlich zur Brownschen Bewegung und die Spins können nicht mehr rephasieren.

In einer Spin-Echo-Sequenz wie in Abbildung 3.2 wird zwischen 90° - und 180° -Puls der Ultraschall eingestrahlt. Durch die durch den Schallstrahlungsdruck induzierte Bewegung befinden sich die Spins nicht mehr an ihrem ursprünglichen Ort und können nicht durch den 180° -Puls rephasiert werden. Das Echo kann je nach Ultraschallamplitude reduziert oder komplett ausgelöscht werden. In [12, 14] wurde der Effekt der Echoauslöschung durch Ultraschall mit einer Sequenz wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben.

3.2.3 Ankopplung des US an die NMR

Es werden die Resonanzen des Ultraschallsystems vermessen über die Stärke der Echoauslöschung. Hierzu wird die Sequenz aus Abschnitt 3.2.2 verwendet und die Echoauslöschung untersucht. Die Larmorfrequenz beträgt 18,27018 MHz. Der 90° -Puls hat eine Länge von $24 \mu\text{s}$ und der 180° -Puls eine Länge von $50 \mu\text{s}$ und wird 490 ms nach dem 90° -Puls eingestrahlt. Die Frequenz des Ultraschalls wird in 5 kHz-Schritten variiert, der Ultraschallpuls hat eine Länge von 80 ms und wird bei 160 ms zwischen 90° - und 180° -Puls eingestrahlt. Die Amplitude am US-Frequenzgenerator beträgt -4 dBm .

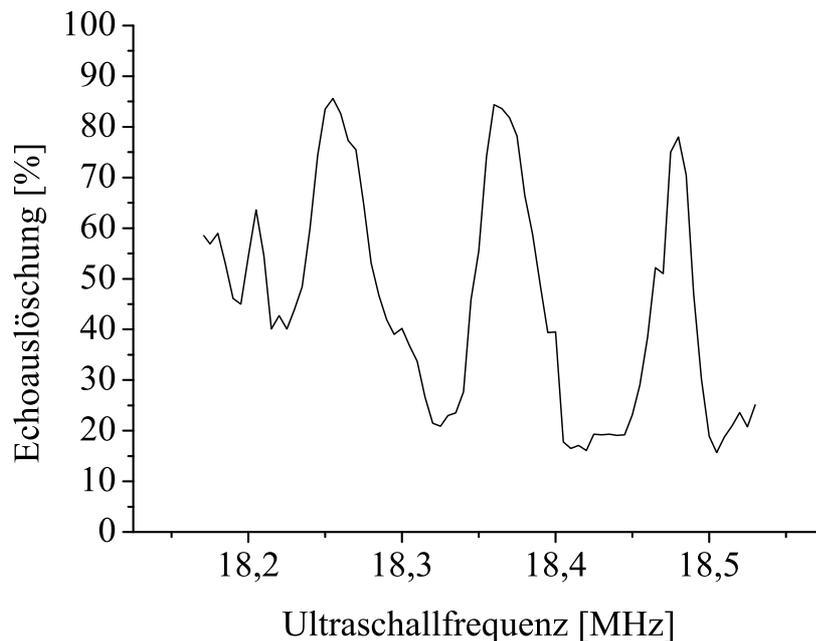


Abbildung 3.8 – Prozentuale Echoauslöschung gegen US-Frequenz [MHz] aufgetragen. Man erkennt deutlich die Resonanzfrequenzen des Systems aus Piezokeramik, Aluminiumabschirmung und Quarzglasstab bei 18,255 MHz, 18,365 MHz und 18,48 MHz.

In Abbildung 3.8 ist die prozentuale Echoauslöschung gegen die Ultraschallfrequenz aufgetragen. Die prozentuale Echoauslöschung errechnet sich als prozentuales Verhältnis von Echodifferenzamplitude zu Echoamplitude ohne Ultraschall. Man erkennt dort die Resonanzen des Systems aus Piezokeramik, Aluminiumabschirmung und Quarzglasstab, wie in Abschnitt 1.3.2 beschrieben.

3.2.4 Inversion-Recovery-Sequenz mit resonantem Ultraschall

Für die Messungen wird die Sequenz aus Abschnitt 3.2.1 benutzt. Der 180° -Puls hat eine Länge von $33 \mu\text{s}$, und hierauf wird alle 10 s vom Rechner getriggert, aber am Oszilloskop wird der 90° -Puls aufgezeichnet und vom Rechner 3 s nach dem Trigger-Signal ausgelesen. Der 90° -Puls hat eine Länge von $14 \mu\text{s}$ und wird bei 300 ms eingestrahlt. Der Ultraschallpuls ist 170 ms lang und hat ein Delay von 40 ms zum 180° -Puls. Für jede Messung wird die Interferenzantenne so justiert, dass die elektromagnetischen Übersprecher minimal sind, wie in Abbildung 2.4c dargestellt. Es wird für jede Messreihe die Ultraschallfrequenz so eingestellt, dass durch den Magnetfelddrift die Larmorfrequenz über die Ultraschallfrequenz streicht. Der Ultraschall wird bei einer Amplitude von $-3,2 \text{ dBm}$ in die Probe eingestrahlt. Die Helmholtzspulen werden nicht verwendet.

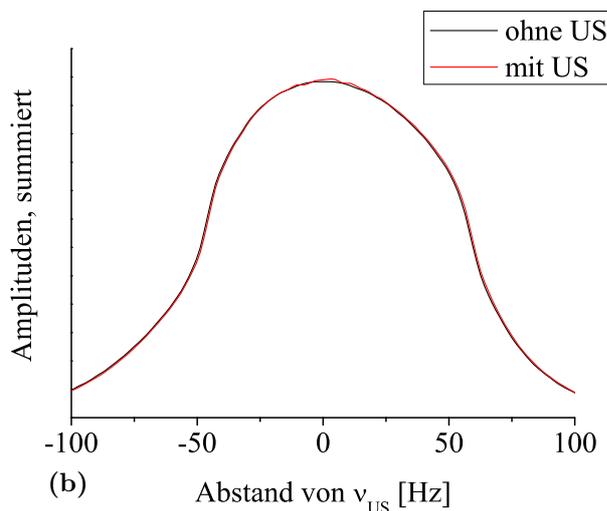
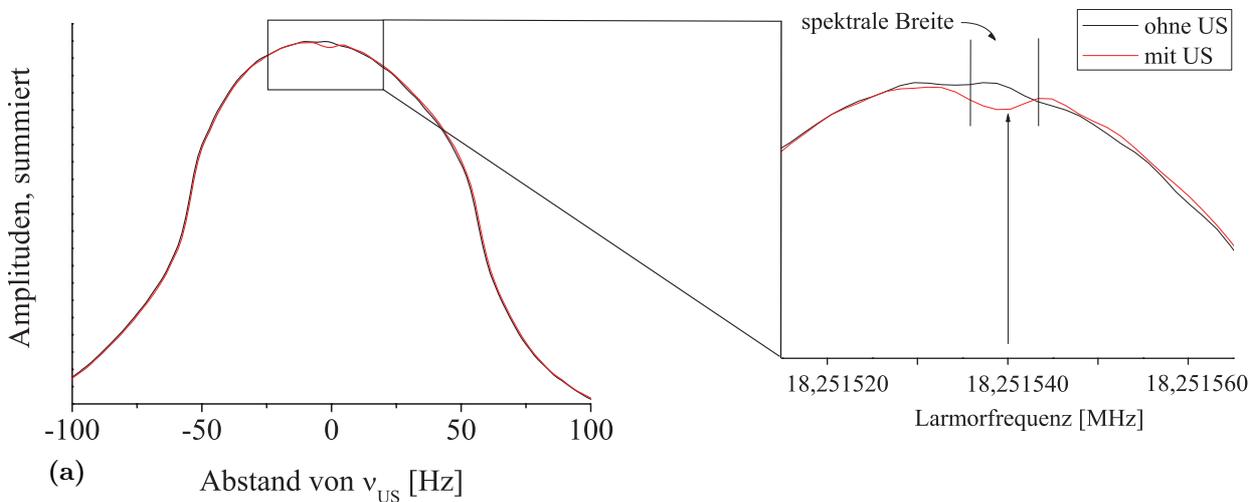


Abbildung 3.9 – Summierte Amplituden der Fourier-Transformierten gegen den Abstand von der Ultraschallfrequenz ν_{US} [Hz] aufgetragen, beispielhaft für zwei Messungen:

- (a) für PZT 0,03 %;
- (b) für H_2O .

In (a) ist die Abnahme der Amplitude in der Umgebung von $\nu_0 = \nu_{\text{US}}$ vergrößert dargestellt. Der vertikale Pfeil verdeutlicht die Position der Resonanzfrequenz. Der Bereich zwischen den beiden vertikalen Strichen um die Abnahme der Amplitude ist der Bereich der spektralen Breite des Ultraschallpulses.

Es werden mindestens 50 Spektren vor und nach der Resonanzfrequenz aufgenommen. Die Spektren werden fouriertransformiert, für die jeweilige Mischfrequenz aufaddiert und mit Origin graphisch ausgewertet. Dazu wird die prozentuale Differenz der Amplituden der Kurve mit und ohne Ultraschall bei Resonanz gebildet. Es ergeben sich die in Tabelle 3.3 einge-

tragenen Werte, die eine Mittelung über mehrere Messungen darstellen. Um die statistische Signifikanz zu untersuchen wurde die Standardabweichung berechnet. Für die einzelnen Graphen siehe Anhang B. In Abbildung 3.9b ist ein Beispielspektrum für H₂O dargestellt. In Abbildung 3.9a ist das Spektrum für eine 0,03 %ige PZT-Probe aufgetragen. Hier sieht man um die Resonanz von Ultraschall und Larmorfrequenz ein Abnahme der Amplitude der Fourier-Transformierten des 90°-FIDs. In der Vergrößerung ist die spektrale Breite des Ultraschallpulses von ca. 6 Hz durch die vertikalen Striche verdeutlicht.

Tabelle 3.3 – Prozentuale Flächendifferenz in der Amplitude der FIDs mit und ohne Ultraschall. Die Werte sind über die angegebene Anzahl Messungen gemittelt. Die Standardabweichung gibt die Streuung der Messwerte um den Mittelwert an.

	Anzahl Messungen	Amplitudendifferenz [%]	σ [%]
H ₂ O	3	0,80	1,09
PZT 0,02%	3	1,58	0,27
PZT 0,03%	5	1,67	0,35
PZT 0,05%	1	0,69	0

3.2.5 Echoauslöschung

Für die Messungen der Echoauslöschung liegt in der Spin-Echo-Sequenz der 180°-Puls bei 400 ms. Der Ultraschall-Puls hat eine Dauer von 80 ms und beginnt bei 300 ms. Die eingestrahlte Amplitude wird am Frequenzgenerator von $-2,6$ dBm bis $-4,2$ dBm variiert. Die Frequenz des Ultraschalls ist fest bei 18,26 MHz. In Tabelle 3.4 stehen die Ergebnisse von mehreren Messreihen. Bei den einzelnen Messreihen wird darauf geachtet, dass man sich in einem Bereich hohen Ultraschalleinflusses auf das Echo befindet. Dieser Bereich wird aufgrund der Resonanzkurve des Ultraschallmitters, siehe Abbildung 3.8, zwischen $\omega_0 = 18,240$ MHz und $\omega_0 = 18,275$ MHz gewählt. Da sich die Ultraschallankopplung je nach Ultraschallfrequenz verändert, kann man über die Messreihen schlecht mitteln. Es wird die prozentuale Auslöschung von Wasser A(H₂O) mit in Wasser suspendiertem Blei-Zirkonat-Titanat A(PZT) verglichen, wobei eine 0,05 %ige PZT-Konzentration verwendet wird. Die Werte in Tabelle 3.4 wurden normiert auf die Auslöschung in Wasser für die jeweils größte US-Amplitude pro Larmorfrequenz. Sie sind gegen die am Frequenzgenerator eingestellte US-Amplitude aufgetragen. Die gestrichelten Graphen stehen jeweils für Wasser und die durchgezogenen für Blei-Zirkonat-Titanat. Man erkennt dort, dass mit abnehmender eingestrahlter US-Amplitude die Echoauslöschung bei allen Graphen abnimmt. Dies ist nach [14] zu erwarten. Man erkennt auch, dass im Allgemeinen die Graphen für PZT unterhalb der zugehörigen Graphen für Wasser, jedoch bei 18,239758 MHz ein Wert und bei 18,295680 MHz zwei Werte oberhalb von Wasser liegen. Unterhalb einer Ultraschallamplitude von $-3,0$ dBm ist die Echoauslöschung von PZT immer geringer als von Wasser. Ein Vergleich der Steigungen ist nicht sinnvoll, da die Reproduzierbarkeit von Messung zu Messung nicht genügend gut erfüllt ist.

Tabelle 3.4 – Ergebnisse der Echoauslöschung. Für die jeweilige Larmorfrequenz und eingestrahlte Ultraschallamplitude ist die prozentuale Echoauslöschung für Wasser und PZT der Konzentration 0,05% aufgelistet. Es wurde über 15 bis 40 Messwerte gemittelt. Daraus ergibt sich die jeweilige Standardabweichung. Der prozentuale Unterschied zwischen $A(\text{H}_2\text{O})$ und $A(\text{PZT})$ wurde berechnet.

ω_0 [MHz]	US-Amplitude	A(H ₂ O) [%]	σ (H ₂ O) [%]	A(PZT) [%]	σ (PZT) [%]	%-uale Differenz
18,239758	-2,6	90,1	0,6	87,5	1,1	2,9
	-3,0	85,7	0,8	86,1	0,7	-0,5
18,225800	-2,6	92,3	0,8	88,9	0,9	3,7
	-3,0	91,0	0,8	87,3	0,7	4,1
18,221097	-2,6	88,3	0,8	85,5	0,7	3,2
	-3,0	87,3	0,8	85,9	0,7	1,6
	-3,4	84,5	0,9	82,0	1,0	3,0
18,207705	-3,4	90,2	1,0	84,6	1,0	6,2
	-3,8	86,0	1,0	81,3	1,2	5,5
	-4,2	82,7	0,9	77,1	1,0	6,8
18,300313	-3,4	86,5	1,4	75,8	1,0	12,4
	-3,8	81,2	0,8	71,3	1,3	12,2
	-4,2	74,0	1,1	69,4	1,0	6,2
18,295680	-2,6	91,4	0,4	92,2	0,8	-0,9
	-2,8	90,6	0,4	90,8	0,6	-0,2
	-3,0	89,5	0,4	89,5	0,5	0,0
	-3,2	88,7	0,7	87,0	0,5	1,9
	-3,4	87,3	0,6	85,8	0,5	1,7
	-3,6	85,5	0,5	84,4	0,5	1,3
	-3,8	83,1	1,0	82,4	1,0	0,8
	-4,0	80,4	0,6	79,2	0,9	1,5

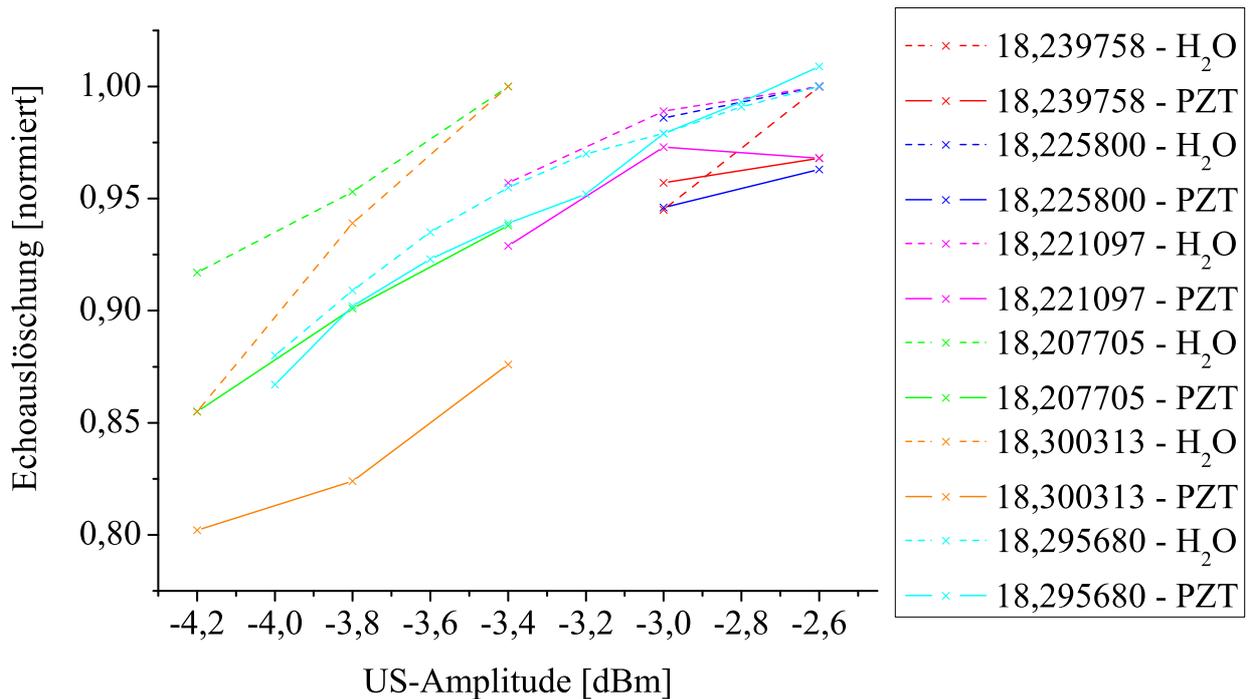


Abbildung 3.10 – Normierte Echoauslöschung gegen eingestrahlte Amplitude aufgetragen. Es ist normiert auf die Auslöschung in Wasser für die jeweils größte US-Amplitude bezüglich der Larmorfrequenzen. Gestrichelte Linien stehen für Wasser, durchgezogene für 0,05%-PZT-Konzentration. Jede Farbe steht für eine andere Larmorfrequenz, die Ultraschallfrequenz ist bei allen Messwerten 18,26 MHz.

Bei der Untersuchung von resonantem Ultraschall, wobei der Magnetfelddrift ausgenutzt wird, um die Larmorfrequenz über die Ultraschallfrequenz streichen zu lassen, kann kein zusätzlicher Effekt beobachtet werden.

3.3 Einfluss auf die Güte der NMR-Spule

In diesem Abschnitt wird untersucht, wie sich die PZT-Partikel auf die Güte der Spule auswirken. Es wird nicht der Solenoid aus Abschnitt 2.4 benutzt, da die Güte nur 40 beträgt, sondern ein anderer Solenoid mit einer Güte um 110. Die Spule wird im leeren Zustand, mit Wasser und 0,1 % PZT gefüllt, vermessen. Es wird jeweils eine Messung innerhalb und außerhalb des Magneten gemacht. Die Messergebnisse für die Güte sind in Tabelle 3.5 eingetragen.

Die Güte berechnet sich aus

$$\text{Güte} = \frac{f(A_{\text{Res}})}{f(1/2A_{\text{Res,o}}) - f(1/2A_{\text{Res,u}})} = \frac{1/2(f(1/2A_{\text{Res,o}}) + f(1/2A_{\text{Res,u}}))}{f(1/2A_{\text{Res,o}}) - f(1/2A_{\text{Res,u}})},$$

wobei $f(1/2A_{\text{Res}})$ für die Frequenz steht, bei der die Amplitude der Schwingung die Hälfte der maximalen Amplitude bei Resonanz $f(A_{\text{Res}})$ hat. Der Indizes „u“ und „o“ stehen für die untere und obere Frequenz. Es kann $f(A_{\text{Res}}) = 1/2(f(1/2A_{\text{Res,o}}) + f(1/2A_{\text{Res,u}}))$ gewählt werden, da die Resonanzkurve symmetrisch ist. Die Resonanzfrequenz ist schwierig

einzustellen, da die maximale Amplitude der Schwingung verbreitert ist. Der Fehler der Frequenz wurde mit $\pm 0,002$ MHz angenommen. D steht für die prozentuale Differenz der beiden Werte innerhalb und außerhalb des Magneten. Die Fehler für Güte und prozentualem Unterschied, $\Delta(\text{Güte})$ und ΔD , wurden mit Gaußscher Fehlerfortpflanzung berechnet.

Tabelle 3.5 – Messwerte zur Untersuchung des Einflusses der PZT-Partikel auf die Güte der NMR-Spule. D bezeichnet die prozentuale Differenz zwischen den Werten der Güte innerhalb und außerhalb des supraleitenden Magneten.

		$f(1/2A_{\text{Res,u}})$ [MHz]	$f(1/2A_{\text{Res,o}})$ [MHz]	Güte	$\Delta\text{Güte}$	D [%]	ΔD [%]
leer	außen	17,870	18,027	114,32	4,10	7,059	0,006
	innen	17,872	18,041	106,25	3,58		
H ₂ O	außen	17,872	18,027	115,80	4,21	1,847	0,006
	innen	17,880	18,038	113,66	4,05		
PZT 0,1 %	außen	17,874	18,028	116,56	4,26	6,082	0,006
	innen	17,872	18,036	109,48	3,76		

4 Diskussion

4.1 $^1\text{H-NMR}$ und Blei-Zirkonat-Titanat

Wie in Abschnitt 3.1.3 beschrieben, wird in Anwesenheit der Blei-Zirkonat-Titanat-Nanopartikel ein Effekt gefunden, der die T_1 -Zeit der Protonen des Wassers verlängert. Mit ansteigender PZT-Konzentration verlängert sich die T_1 -Zeit der Protonen des Wassers. Bei den Messungen bereitete der Aufbau einige Probleme. Bei Langzeitmessungen von Wasser wurde die Stabilität der T_1 -Zeit untersucht. Es ergaben sich Schwankungen um (60 ± 10) ms. Wie zu erwarten wurde kein Zusammenhang zwischen der T_1 -Verlängerung und den Helmholtzspulen oder der Ultraschallelektronik gefunden. Denkbar wäre eher ein Einfluss der 90° - und 180° -Pulse. Um diese Hypothese zu testen, wurde die Fläche der Pulse - also der daraus resultierende Rotationswinkel - mit der gleichzeitig gemessenen T_1 -Zeit verglichen. Es war im Rahmen der Messgenauigkeit kein Zusammenhang sichtbar. Auch die Halbwertsbreite der FIDs schwanken um $\pm 0,5$ Hz. Der Grund für diese Schwankungen ist noch nicht vollständig geklärt. Der Effekt könnte auf eine instabile Elektronik zurückzuführen sein. Ein anderer Faktor, der die T_1 -Zeit beeinflusst, ist der Gasgehalt des Wassers. Es wird mit der Zeit Gas aus der Luft im Wasser gelöst, wodurch sich die T_1 -Zeit verändert. Um dies zu verhindern, müsste man komplett entgastes Wasser luftdicht abschließen, zum Beispiel in einem Glaskolben.

Ein weiterer Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse zwischen verschiedenen Messungen und Messreihen kann an der NMR-Spule liegen. Diese ist in ihrer Resonanzfrequenz sehr empfindlich gegenüber Formveränderungen. So kann es beim Austausch der Proben und Reinigen des Probenbehälters zu Berührungen oder Erschütterungen gekommen sein. Durch eine asymmetrische Formveränderung modifiziert sich die \vec{B}_1 -Feldverteilung der Spule. Bei einer symmetrischen Formveränderung (symmetrische Abstandsänderung zwischen den Spulenwicklungen) hebt sich der Fehler aufgrund der Exponentialfunktionen für die Entwicklung der Magnetisierung wieder heraus. Dieser Fehler gilt auch für alle anderen Messergebnisse. Der Effekt der Verlängerung der T_1 -Zeit war in den Messungen quantitativ zwar nicht reproduzierbar, aber von der Tendenz her eindeutig.

Der Einfluss auf die T_2' -Relaxationszeit ist deutlicher und auch reproduzierbar über mehrere Messungen und Messreihen. Die Verlängerung der transversalen Relaxationszeit der Protonen des Wassers zu den PZT-Massenkonzentrationen 0,01 %, 0,04 % und 0,05 % beträgt jeweils 4 %. Für die Probe mit 0,02 % PZT ergibt sich die höchste Verlängerung von 5,4 %, und bei 0,03 % PZT ergibt sich der kleinste Unterschied von 3,5 %. Das keine direk-

te Proportionalität zur Konzentration der PZT-Proben gefunden werden kann liegt wohl am geringen Konzentrationsunterschied zwischen 0,01 % bis 0,05 % und dem Fehler von 4 % bei der Anpassung der Exponentialfunktion, siehe Abbildung 3.5. Beachtet man die PZT-Konzentration von 0,01 % bis 0,05 %, so ist eine Verlängerung der T_2' -Zeit von 3,5 % bis 5,4 % signifikant.

Der verlängernde Effekt ist auf die elektrische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Dipolmoment des PZT-Nanoteilchens und dem elektrischen Dipolmoment des Wassermoleküls zurückzuführen. Bei Messungen an in Ethanol suspendiertem PZT wurde kein Einfluss auf die Relaxationszeiten gefunden. Ethanol hat ein im Vergleich zum elektrischen Dipolmoment des H₂O-Moleküls vernachlässigbar kleines elektrisches Dipolmoment. Der verlängernde Effekt in den Messungen dieser Arbeit ist so klein, da sehr geringe Konzentrationen verwendet wurden. Diese konnten nicht erhöht werden, da sonst bei gleicher Polyacrylsäure-Konzentration die Sedimentation zu schnell wird, um längere Messungen machen zu können. Auch eine Erhöhung des PAA-Anteils ist nicht vorteilhaft, da zum einen dann die Viskosität der Probe zunimmt. Bei einer höheren Viskosität werden die Relaxationszeiten kürzer, und das überlagert den Verlängerungseffekt. Zum anderen verringert eine höhere Konzentration der Polyacrylsäure auch nicht deutlich die Sedimentationsgeschwindigkeit.

Der Nahordnungszustand des flüssigen Wassers wird durch das elektrische Dipolmoment der PZT-Teilchen beeinflusst. Die Dynamik der Flüssigkeit wird eingeschränkt. Auf molekularer Ebene wird bei den Wassermolekülen, die sich aufgrund der Brownschen Bewegung an den PZT-Teilchen vorbei bewegen, deren Molekülgeometrie durch die elektrische Dipol-Dipol-Wechselwirkung verändert. Dadurch wird die Kernspinwechselwirkung der Protonen beeinflusst. Aufgrund der Verlängerung der T_1 - und T_2' -Zeit lässt sich darauf schließen, dass die Korrelationszeit τ_C kürzer wird, siehe Abbildung 1.4. Die spektrale Dichteverteilung nach Abbildung 1.3 wird flacher. Die Relaxationszeiten sind zusätzlich verknüpft über die in Abschnitt 1.1.2 genannte Formel

$$\frac{1}{T_2'} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{2T_1},$$

an dieser Stelle in einem ideal homogenen Magnetfeld.

4.2 PZT-Einfluss auf Kombination aus US & ¹H-NMR

4.2.1 Resonante Effekte

In [9] wird schon die resonante US-Ankopplung an Wasser beschrieben. Dieser Effekt ist noch nicht vollständig verstanden. Auch in den Messungen dieser Arbeit wurde eine Abnahme der T_1 -Zeit des Wassers aufgrund des Einflusses des resonanzten Ultraschalls von 0,80 % gefunden, siehe Abschnitt 3.2.1. Die Abnahme der Magnetisierung ist aber kleiner als diejenige in Anwesenheit der PZT-Nanopartikel (1,58 % und 1,67 %). Auch streuen die Ergebnisse um den Wert von reinem Wasser stärker als um die Werte der PZT-Konzentrationen.

An der Streuung erkennt man die Reproduzierbarkeit der Werte. Des Weiteren ist ein Zusammenhang mit der Konzentration der Blei-Zirkonat-Titanat-Nanopartikel zu erkennen. Bei steigender Konzentration der PZT-Partikel nimmt die T_1 -Zeit unter Ultraschalleinfluss stärker ab. Der Wert für die 0,05 %ige PZT-Konzentration ist nicht repräsentativ, da nur ein Spektrum aufgenommen wurde.

Der Effekt, dass die piezoelektrischen Nanopartikel als HF-Sender dienen, wurde in Abschnitt 1.4 beschrieben und konnte in dieser Arbeit qualitativ nachgewiesen werden. Da die T_1 -Zeit verkürzt ist, muss es mehr mit Larmorfrequenz oszillierende Felder geben, über die die Relaxation verstärkt wird. Dabei wirkt sich der resonante Ultraschall und die piezoelektrischen Nanopartikel so auf die spektrale Dichte in Abbildung 1.3 aus, dass in der Umgebung um die Larmorfrequenz die spektrale Dichte erhöht wird. Um eine detailliertere Theorie zu formulieren fehlt die Strukturinformation des Wassers, im Besonderen die Nahordnungsstruktur.

4.2.2 Nichtresonante Effekte

Die Echoauslöschung wird, wie in Abschnitt 1.4 beschrieben, durch eine induzierte Bewegung in der Probe ausgelöst. Dabei werden die Moleküle in eine andere Region der NMR-Spule transportiert, in der ein anderes \vec{B}_1 -Feld herrscht. Die Spins können nicht mehr mit den Spins rephasieren, welche die gleiche \vec{B}_1 -Feldumgebung und somit Pulsstärke hatten. Die allgemeine Abnahme der prozentualen Echoauslöschung mit Abnahme der eingestrahlten Echoamplitude ist nachvollziehbar. Der Schallstrahlungsdruck ist geringer und somit auch die mittlere Distanz, die die Teilchen zurücklegen. Dies wurde auch schon in [12] gemessen. Durch Zugabe der Polyacrylsäure wird die Viskosität der Flüssigkeit minimal erhöht. Die geringere Echoauslöschung bei den PZT-Proben mit Polyacrylsäure kann aber nicht darauf zurückzuführen sein, da die T_2' -Zeit verlängert ist. Bei viskoserer Flüssigkeiten wird sie im Allgemeinen kürzer. Es wurde in Abschnitt 3.2.5 beschrieben, dass die Echoauslöschung geringer ist, wenn PZT-Partikel in der Flüssigkeit anwesend sind. Diese Verringerung beträgt nach Tabelle 3.4 bis zu 12 %. Die Unterschiede zwischen den Messreihen entstehen aufgrund der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Veränderung der NMR-Spule. Der Effekt der Verringerung der Echoauslöschung erklärt sich folgendermaßen. Die PZT-Partikel sind schwerer und werden dadurch weniger weit transportiert als die Wassermoleküle. Im Nahfeld werden die Wassermoleküle durch die elektrische Dipol-Dipol-Wechselwirkung festgehalten. Dadurch verändert sich die in Abschnitt 3.2.5 beschriebene Echoauslöschung insofern, dass die durch die PZT-Teilchen beeinflussten Wassermoleküle nicht so weit transportiert werden und wieder rephasieren können. Wenn die Ultraschallamplitude einen gewissen Grenzwert überschreitet, dann überwiegt die induzierte Bewegung die elektrische Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die prozentuale Echoauslöschung in Anwesenheit von PZT-Partikeln wird gleich bzw. größer, wie in Abbildung 3.10 für 18,239758 MHz und 18,295680 MHz zu sehen. Quantitative Aussagen sind auch bei der Echoauslöschung schwierig, da die Information über die genaue Bewegung der Moleküle durch den Ultraschall in einem beschränkten Probenvolumen fehlt.

4.3 Einfluss auf die Güte der NMR-Spule

Bei den Ergebnissen für die Güte in Tabelle 3.5 ist zu erkennen, dass die Güte zwischen Messungen außerhalb und innerhalb des Magneten für leere Spule, Wasser und PZT abnimmt. Dabei ist die Differenz für leere Spule und mit PZT-Kolloid etwa gleich, 7,059 % und 6,082 % entsprechend, und für die mit Wasser gefüllte Spule kleiner, 1,847 %. Die Güten außerhalb des Feldes ändern sich bei den 3 Messungen kaum. Die Leermessung ist eine Messung der Resonanzkurve des apparativen Aufbaus. Befinden sich zusätzlich Protonen in der Spule, induziert das Magnetfeld eine Aufspaltung der Energieniveaus. Es findet eine Superposition der Resonanzkurven des apparativen Aufbaus und des Wassers statt. Da die Resonanzfrequenz der Spule auf die Larmorfrequenz angepasst ist, entsteht eine schärfere Resonanz. Somit ist die prozentuale Abnahme der Güte bei der Spule mit Wasser geringer.

Die Messung der PZT-Probe zeigt eine stärkere Abnahme der Güte im Vergleich zur Wasserprobe. Der Energiebereich der möglichen Übergänge wird durch die Wechselwirkung der PZT-Partikel mit den Wassermolekülen verbreitert. Das bedeutet, dass mehr Energie dem HF-Feld entzogen wird.

Zusammenfassung & Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss eines Kolloids von Blei-Zirkonat-Titanat-Nanopartikeln auf die Protonen-Kernspinresonanzspektroskopie untersucht. Dabei konnte eine Verlängerung der Relaxationszeiten der Protonen des Wassers festgestellt werden. Diese wurde auf die Wechselwirkung der elektrischen Dipolmomente der Blei-Zirkonat-Titanat-Nanopartikel mit dem elektrischen Dipolmoment des H_2O -Moleküls zurückgeführt. Aufgrund der kleinen Messeffekte und der endlichen Stabilität des Aufbaus konnten keine quantitativen Messergebnisse gewonnen werden. Wenn man die NMR-Spule vor Berührungen beim Probenwechsel schützt, sollte sich dies aber verbessern lassen. Vollständig erklären lässt sich der Effekt aber nicht, da dazu die genaue Information des Nahordnungszustandes des Wassers fehlt.

Es wurde zusätzlich in den Messsequenzen Ultraschall eingestrahlt. Dabei wurde bei der Untersuchung des Einflusses des Ultraschalls auf die longitudinale Relaxationszeit T_1 der Ultraschall bei einer Inversion-Recovery-Sequenz resonant eingestrahlt. Es wurde der Effekt der Nuclear Acoustic Resonance qualitativ untersucht. Es konnte ein Einfluss von bis zu 1,67 % auf die T_1 -Zeit gefunden werden. Dieser ist allerdings noch nicht quantitativ untersucht. Eine Verbesserung der Messmethodik wäre es, die Larmorfrequenz mit den Helmholtzspulen stabil auf der Ultraschallfrequenz zu lassen. Damit ist gewährleistet, dass der Ultraschall immer mit den gleichen Parametern in die Probe eingestrahlt wird. Mit dieser Messmethodik kann man dann direkt die Amplituden der FIDs der 90° -Pulse mit und ohne Ultraschall auf Resonanzfrequenz vergleichen.

In den Messungen zum Einfluss der Blei-Zirkonat-Titanat-Nanopartikel auf die Echoauslöschung wurde eine Verringerung der Echoauslöschung in Anwesenheit des Kolloids festgestellt. Der Effekt der Echoauslöschung wurde schon mehrfach untersucht [12–14], aber in dieser Arbeit erstmals auf die \vec{B}_1 -Feldverteilung zurückgeführt. Um in Zukunft unter Normbedingungen messen zu können, um somit Messreihen vergleichbar zu machen, sollte man auch hierfür die Geometrie der NMR-Spule schützen. Dies könnte zum Beispiel durch eine Teflonhülle um die NMR-Spule geschehen. Die Abnahme der Echoauslöschung bei PZT-Proben wurde in dieser Arbeit darauf bezogen, dass das elektrische Dipolmoment des PZT-Teilchens die Wassermoleküle in der Umgebung festhält und somit die Bewegung der Wassermoleküle innerhalb des Probenvolumens eingeschränkt ist. Um diesen Effekt quantitativ zu verstehen, muss man ein Modell entwickeln, das die Bewegung der Moleküle durch den Schallstrahlungsdruck in der Probe beschreibt. Es ergibt sich nämlich kein gleichförmiger Teilchenstrom, da das Probenvolumen beschränkt ist und Randeffekte auftreten. Die

Strömung ist ein kompliziertes hydrodynamisches Problem. Quantitative Aussagen über die Größe der Echoauslöschung sollten aber trotzdem möglich sein.

A Exponentialfit für T_2'

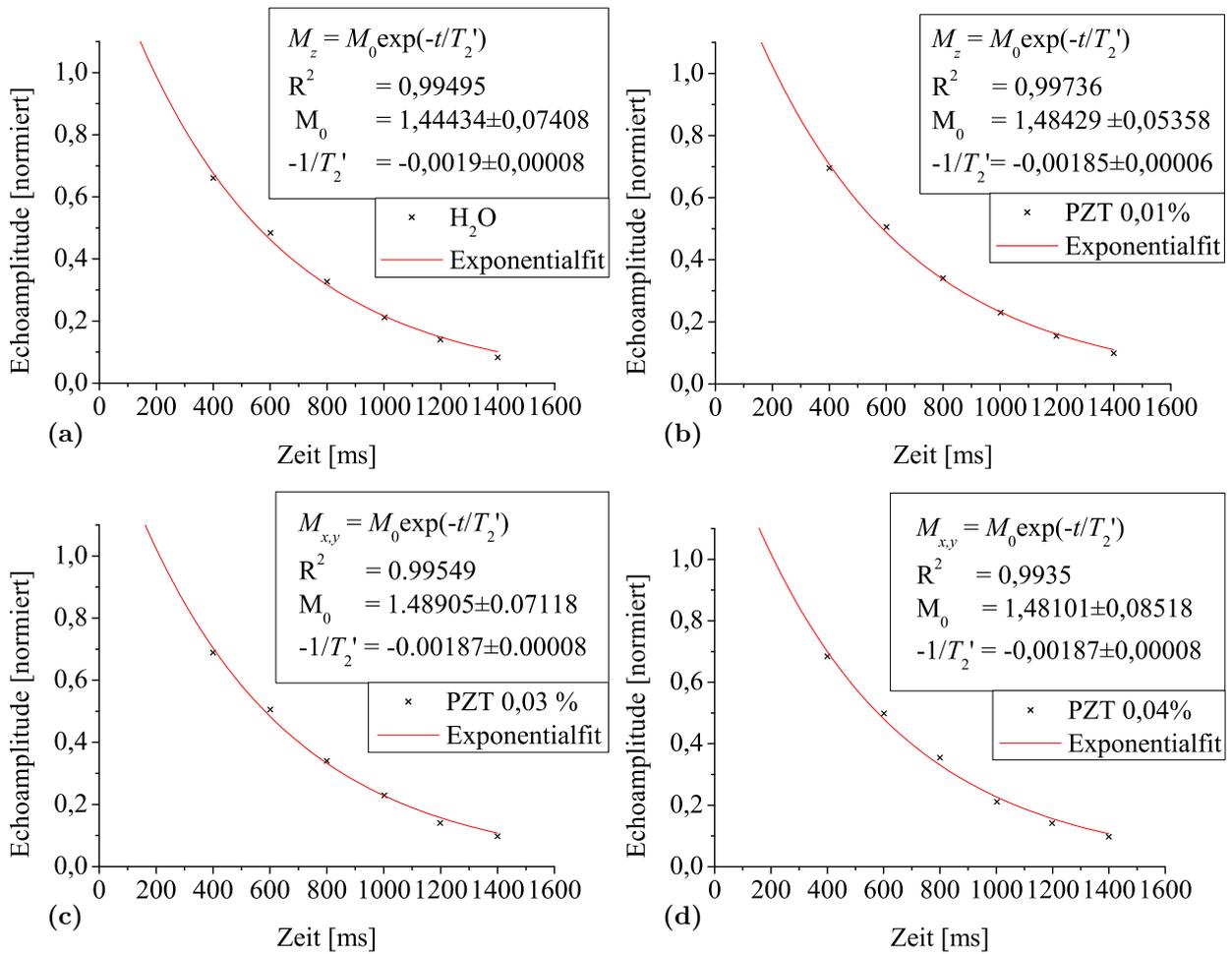


Abbildung A.1 – Normierte Echoamplitude gegen Zeit:

- (a) für H_2O ;
- (b) für PZT 0,01 %;
- (c) für PZT 0,03 %;
- (d) für PZT 0,04 %.

B US-Einfluss auf die T_1 -Zeit

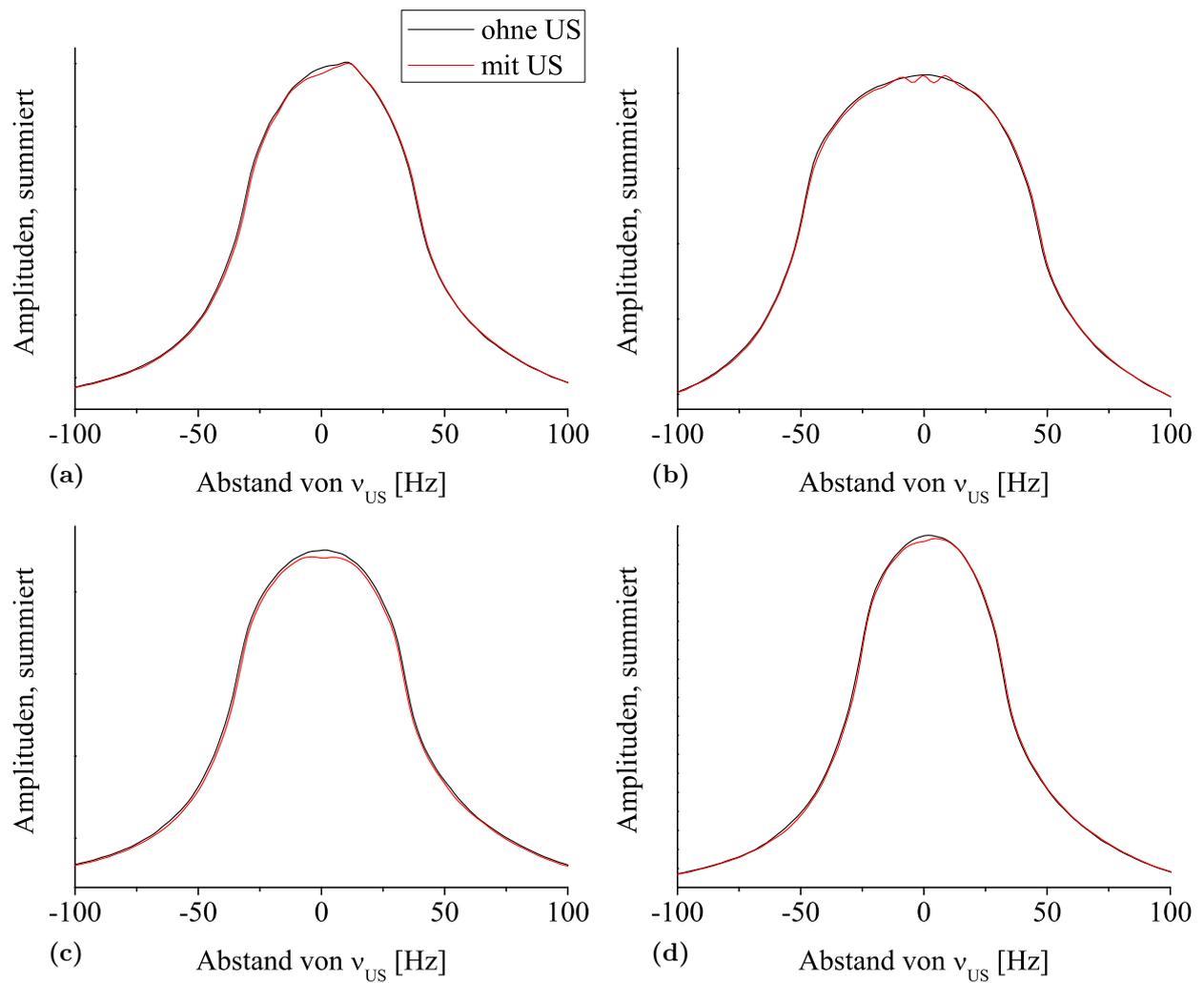


Abbildung B.1 – Summierte Amplituden der Fourier-Transformierten gegen den Abstand von der Ultraschallfrequenz ν_{US} Hz aufgetragen:

- (a) für H_2O , 1,53 % Amplitudenunterschied;
- (b) für PZT 0,02 %, 1,87 % Amplitudenunterschied;
- (c) für PZT 0,03 %, 2,13 % Amplitudenunterschied;
- (d) für PZT 0,03 %, 1,46 % Amplitudenunterschied.

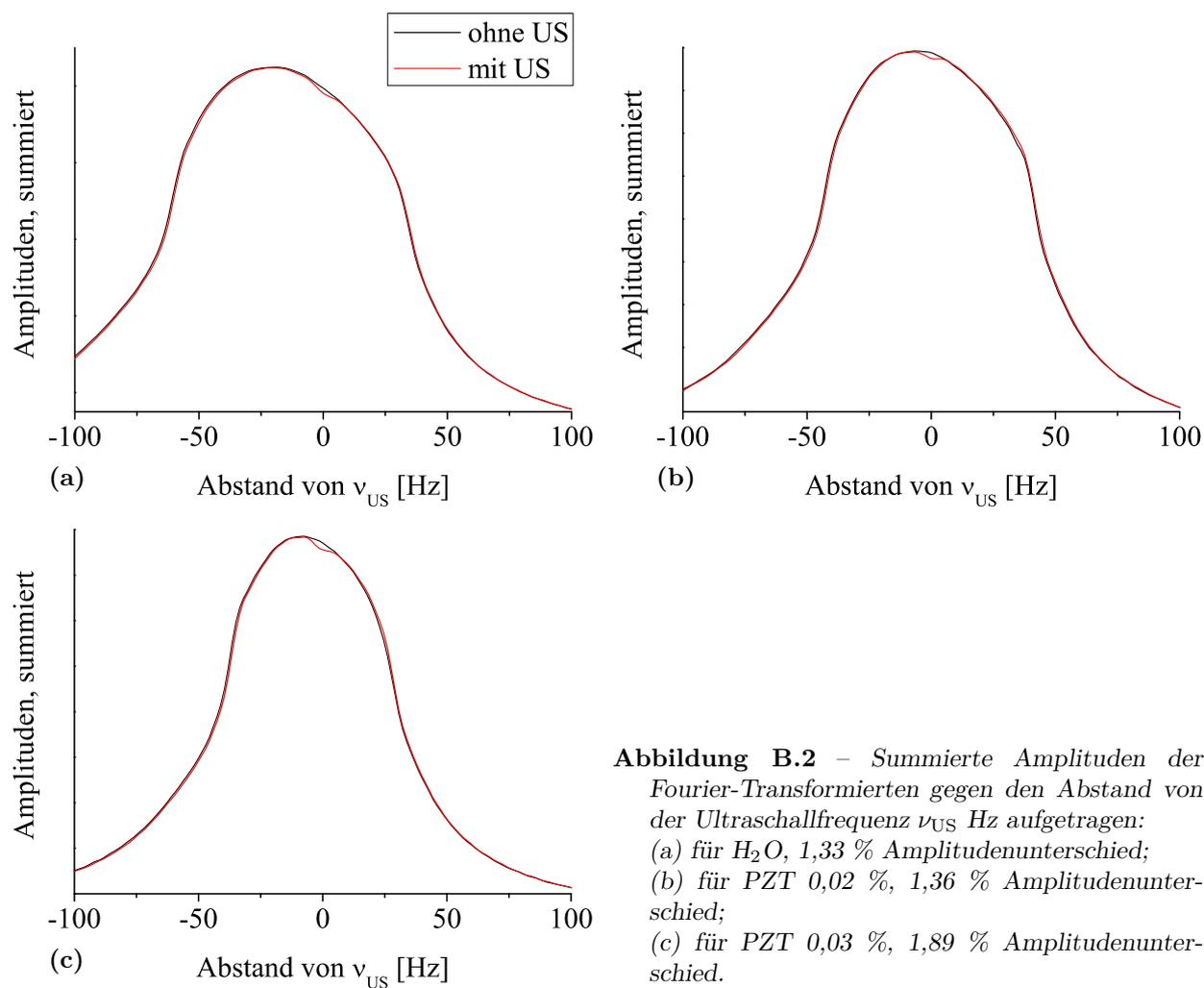
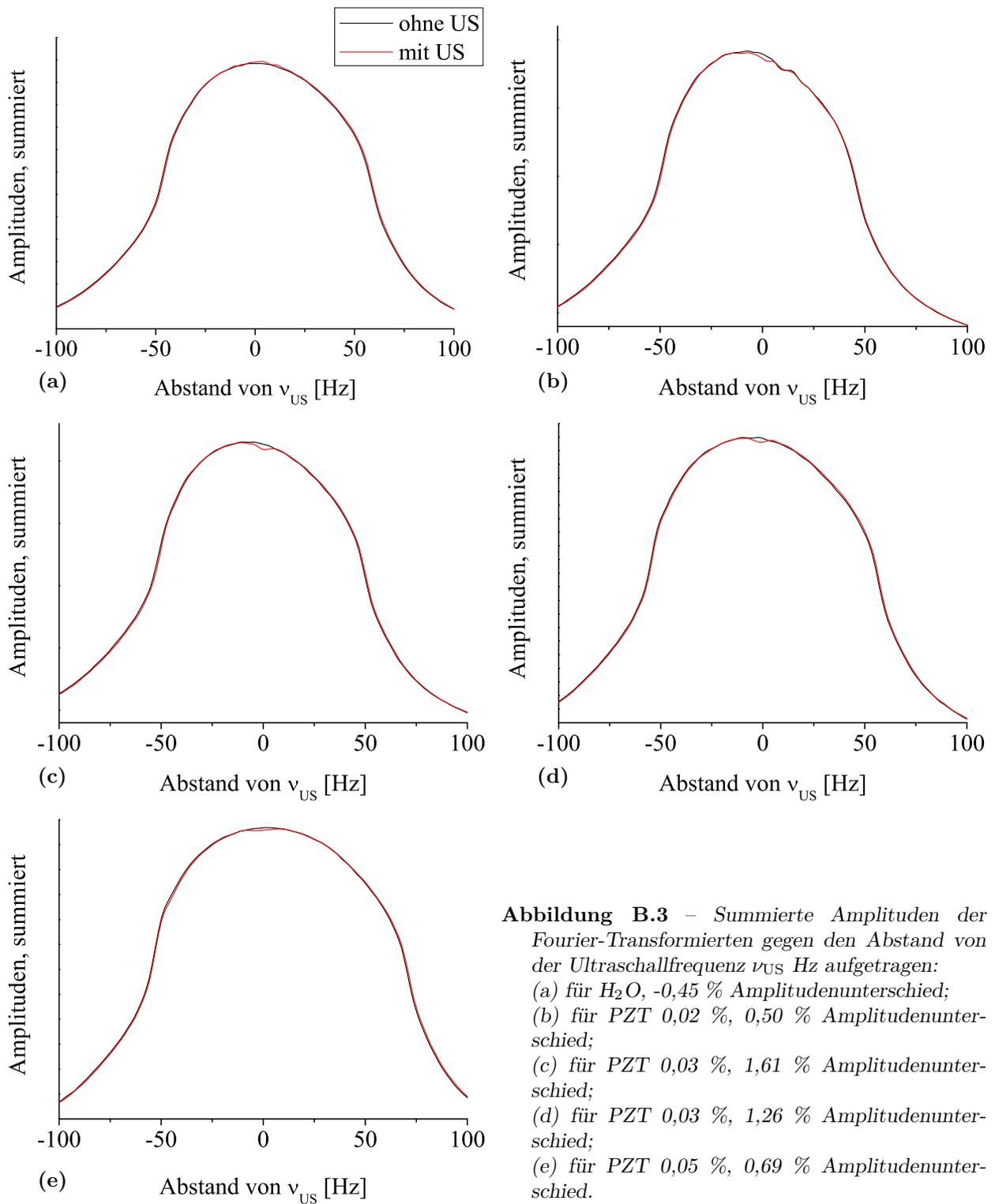


Abbildung B.2 – Summierte Amplituden der Fourier-Transformierten gegen den Abstand von der Ultraschallfrequenz ν_{US} Hz aufgetragen:
 (a) für H_2O , 1,33 % Amplitudenunterschied;
 (b) für PZT 0,02 %, 1,36 % Amplitudenunterschied;
 (c) für PZT 0,03 %, 1,89 % Amplitudenunterschied.



C Konzentrationsbestimmung mit Röntgenfluoreszenz

Die PZT-Partikel im Wasser beginnen nach einiger Zeit zu sedimentieren. Dabei sedimentieren die größeren und somit schwereren Teilchen zuerst. Dies kann man ausnutzen, um die Partikel nach Größen zu sortieren. Es stellt sich dann die Frage, wie hoch die Konzentration des PZTs in der Restflüssigkeit ist.

Um dieses Problem zu lösen, kann man die Röntgenfluoreszenz benutzen. An der Röntgenanlage im HISKP kann ein Strom von 10 bis 30 mA und eine Beschleunigungsspannung von 10 bis 40 kV eingestellt werden. Beim Blei-Zirkonat-Titanat kann man die L_α -Linie des Bleis bei 10,55 keV und die L_β -Linie bei 12,62 keV messen. Bei Zirkonium sind die K_α -Linie bei 15,72 keV und die K_β -Linie bei 17,68 keV zu sehen, siehe Abbildung C.1. Dieses Spektrum ist auch schon um den Untergrund korrigiert. Zur Minimierung des Untergrunds wurde ein Kupfersumpf verwendet.

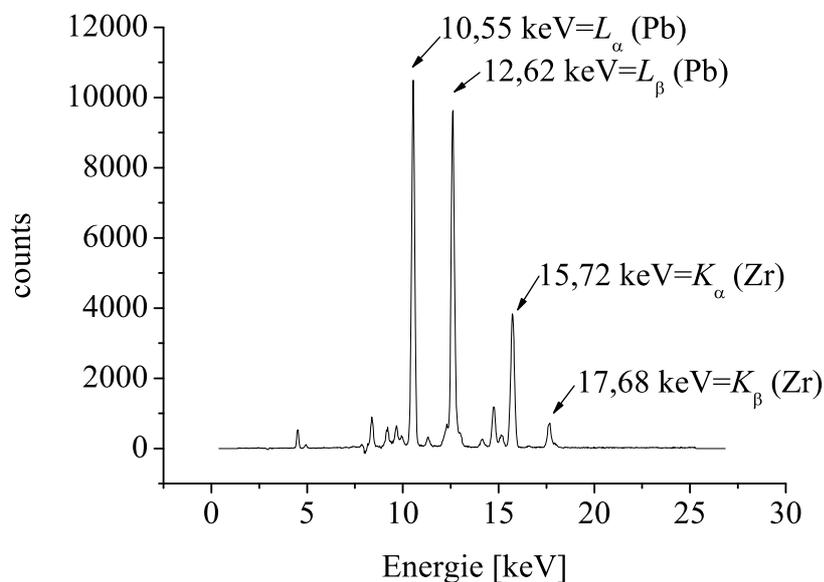


Abbildung C.1 – Röntgenfluoreszenzspektrum einer Messung an einer Materialprobe von Blei-Zirkonat-Titanat. Das Spektrum ist korrigiert um den Untergrund. Die Energien der sichtbaren Linien von Blei und Zirkonium sind eingetragen.

Um die Konzentration aus den Spektren zu erhalten, wird zunächst das aussedimentierte Material auf eine Frischhaltefolie gebracht. Die Folie wird vor und nach dem Aufbringen mit einer Präzisionswaage gewogen um das Gewicht des Materials zu erhalten. Es wird weiterhin eine Eichprobe hergestellt, von der die genaue Zusammensetzung bekannt ist. Von

ANHANG C. KONZENTRATIONSBESTIMMUNG MIT RÖNTGENFLUORESZENZ

der Eichprobe und der Materialprobe wird das Spektrum bei gleichem Strom und gleicher Spannung aufgenommen. Über den Vergleich der Peaks der vier Linien von Material- und Eichprobe kann man die in der Materialprobe vorhandene Blei-Zirkonat-Titanat-Menge schließen.

D Naturkonstanten

Konstante	Symbol	Wert	SI-Einheit
Lichtgeschwindigkeit (Vakuum)	c	299 792 458	m/s
Planck Konstante	h	$6,672591 \cdot 10^{-34}$	$\text{m}^3/\text{kg}\cdot\text{s}^2$
Avogadrozahl	N_A	$6,0221367 \cdot 10^{23}$	1/mol
Boltzmann Konstante	k_B	$1,380658 \cdot 10^{-23}$	J/K
Permeabilitätskonstante $4\pi \cdot 10^{-7}$	μ_0	$1,25663706 \dots \cdot 10^{-6}$	Vs/Am
Dielektrizitätskonstante $1/(\mu_0 c^2)$	ε_0	$8,854187817 \dots \cdot 10^{-12}$	As/Vm
Elementarladung	e	$1,60217733 \cdot 10^{-19}$	As $\stackrel{\text{Def.}}{=} \text{C}$
Elektronenmasse	m_e	$9,1093897 \cdot 10^{-31}$	kg
Protonenmasse	m_p	$1,6726231 \cdot 10^{-27}$	kg
Spez. Elektronenladung (Betrag)	e/m_e	$1,7588196 \cdot 10^{11}$	C/kg
Klassischer Elektronenradius	r_e	$1,690764551 \cdot 10^{-15}$	m
Bohrscher Radius $a_0/(4\pi R_\infty)$	a_0	$5,2917725 \cdot 10^{-11}$	m
Bohrsches Magneton $e\hbar/2m_e$	μ_B	$9,274015 \cdot 10^{-24}$	J/T = Am^2
Kernmagneton $e\hbar/2m_p$	μ_K	$5,0507866 \cdot 10^{-27}$	J/T = Am^2
Atomare Masseneinheit $\frac{1}{12}m(^{12}\text{C})$	u	$1,6605402 \cdot 10^{-27}$	kg

Literaturverzeichnis

- [1] Lauterbur, P. C. Image Formation by Induced Local Interactions: Examples Employing Nuclear Magnetic Resonance. *Nature* **242**, 190–191 (1973).
- [2] Harvey, P. High Field Imaging - An Overview of Technical Challenges (ISMRM, 2006).
- [3] Sinkus, R. MR-Elastography (ISMRM, 2006).
- [4] Al'tshuler, S. A. Resonante Absorption von Schall in einem Paramagnetikum. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **85**, 1235–1238 (1952).
- [5] Kastler, A. Quelques réflexions à propos des phénomènes de résonance magnétique dans le domaine des radiofréquences. *Experientia* **8**, 1–9 (1952).
- [6] Bolef, D. I. & Sundfors, R. K. *Nuclear Acoustic Resonance* (Academic Press, Inc., 1993).
- [7] Bowen, L. O. Nuclear Magnetic Acoustic Resonance and Debye Vibration Potentials in Non-Viscous Liquids. *Proceedings of the Physical Society* **87**, 717–720 (1966).
- [8] Homer, J. & Patel, S. U. Preliminary Observations on High-resolution Nuclear Magnetic Resonance for Liquids subjected to Ultrasound. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **86**, 215–216 (1990).
- [9] Hartman, T. *Resonante Ankopplung von Ultraschall an das Kernspinnsystem*. Diplomarbeit, Universität Bonn (2005).
- [10] Höhl, C. *Ultraschall in der NMR - Kopplung mit magnetischen Nanopartikeln*. Diplomarbeit, Universität Bonn (2007).
- [11] Volkov, A. Contrast Agents in Magnetic Resonance Imaging. Website (1997). URL <http://www.cc.utah.edu/~av6a51/mri.htm>.
- [12] Oehms, O. *Wechselwirkung des Kernspinnsystems mit Ultraschall in einfachen Flüssigkeiten*. Diplomarbeit, Universität Bonn (2006).
- [13] Morar, C. *Amplitudenänderung des Kernspinechos durch Ultraschallpulse*. Diplomarbeit, Universität Bonn (2006).

- [14] Engelbertz, A. *Variation von NMR-Signalen durch Hyperpolarisation und Ultraschall*. Doktorarbeit, Universität Bonn (2007).
- [15] Fukushima, E. & Roeder, S. B. W. *Experimental Pulse NMR* (Addison-Wesley Publishing Company, 1981).
- [16] Abragam, A. *Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford Science Publications, 1989).
- [17] Demtröder, W. *Experimentalphysik 4* (Springer, 1998).
- [18] Kowalewski, J. & Mäler, L. *Nuclear Spin Relaxation in Liquids: Theory, Experiments, and Applications* (Taylor & Francis, 2006).
- [19] Suter, D. Magnetische Resonanz, 3.1 Evolution. Vorlesungsskript (2005).
- [20] Bloch, F. Nuclear induction. *Physical Review* **70**, 460–474 (1946).
- [21] Vlaardingerbroek, M. T. & Boer, J. A. *Magnetic Resonance Imaging* (Springer, 1999).
- [22] Andreoli, T. E., Dennis, V. W. & Weigl, A. M. The Effect of Amphotericin B on the Water and Nonelectrolyte Permeability of Thin Lipid Membranes. *The Journal of General Physiology* **53**, 133–156 (1969).
- [23] Ludwig, F., Heim, E. & Schilling, M. Characterization of Magnetic Nanoparticles by Combining Magnetization, Magnetorelaxometry, AC Susceptibility, and Microscopic Measurements (DPG Frühjahrstagung Dresden, 2006).
- [24] Jaffe, B., Cook, W. R., Jr. & Jaffe, H. *Piezoelectric Ceramics* (Academic Press, 1971).
- [25] Weißmantel, C. & Hamann, C. *Grundlagen der Festkörperphysik* (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1989).
- [26] Merz, W. J. Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric BaTiO₃ Single Crystals. *Physical Review* **95**, 690–698 (1954).
- [27] Tuttle, B. *et al.* Comparison of Ferroelectric Domain Assemblages in Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films and Bulk Ceramics. *Ferroelectrics* **221**, 209–218 (1999).
- [28] Sonin, A. S. & Strukow, B. A. *Einführung in die Ferroelektrizität* (Vieweg, 1974).
- [29] Brook, R. J. (Ed.) *Advanced Ceramic Materials* (Pergamon Press, 1991).
- [30] Jaffe, B., Roth, R. S. & Marzullo, S. Properties of Piezoelectric Ceramics in the Solid-Solution Series Lead Titanate-Lead Zirconate-Lead Oxide: Tin Oxide and Lead Titanate-Lead Hafnate. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **55**, 239–254 (1955).
- [31] Noheda, B. *et al.* Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transition in a Ferroelectric Perovskite: The Structure of PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃. *Physical Review B* **61**, 8687–8695 (2000).
- [32] Jona, F. & Shirane, G. *Ferroelectric Crystals* (Dover Publications, 1992).

- [33] Morioka, H., Yokoyama, S., Oikawa, T., Funakubo, H. & Saito, K. Spontaneous Polarization Change with Zr/(Zr + Ti) Ratios in Perfectly Polar-Axis-Orientated Epitaxial Tetragonal Pb(Zr,Ti)O₃ Films. *Applied Physics Letters* **85**, 3516–3518 (2004).
- [34] Glaum, J. Praktikum Materialwissenschaft I Massivwerkstoffe, Versuch D, Eigenschaften ferroelektrischer Materialien. Forschungsbericht, TU Darmstadt (2007).
- [35] Kittel, C. *Einführung in die Festkörperphysik* (R. Oldenbourg Verlag München Wien, 1999).
- [36] Huang, H., Sun, C. Q., Tianshu, Z. & Hing, P. Grain-Size Effect on Ferroelectric Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ Solid Solutions induced by Surface Bond Contraction. *Physical Review B* **63**, 184112 (2001).
- [37] Zhong, W. L. *et al.* Phase Transition in PbTiO₃ Ultrafine Particles of Different Sizes. *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, 2619–2624 (1993).
- [38] *Das Krautkrämer Ultraschall-Taschenbuch* (Krautkrämer GmbH & Co., 4. deutsche Auflage 1998).
- [39] Meschede, D. *Gerthsen Physik* (Springer, 2004).
- [40] Kuttruff, H. *Physik und Technik des Ultraschalls* (S. Hirzel Verlag Stuttgart, 1988).
- [41] *CeramTec AG, Produkte, Piezokeramische Bauteile, Fertigungsprozess.* Website (2008). www.ceramtec.com.
- [42] Nightingale, K., Soo, M. S., Nightingale, R. & Trahey, G. Acoustic Radiation Force Impulse Imaging: In Vivo Demonstration of Clinical Feasibility. *Ultrasound in Medicine & Biology* **28**, 227–235 (2002).
- [43] Kohlrausch, F. *Praktische Physik 2* (B. G. Teubner, 1968).
- [44] Grover, F. W. *Inductance Calculations* (Dover Publications, 1952).

Danksagung

Zuallererst bedanke ich mich bei meinem betreuenden Professor, Herrn Karl Maier. Ich hatte ein grandioses Diplomjahr, in dem ich viel gelernt habe - nicht nur in physikalischen Dingen sondern auch viel Allgemeinwissen. Es war immer interessant, er hatte ein Ohr für alles und war sowohl bei experimentellen Kleinigkeiten (Samplingrate am Digitaloszilloskop zu klein) als auch für jedes andere Problem immer zu sprechen. Ich habe mich in meiner Diplomzeit hier sehr wohlfühlt und freue mich auf die Fortsetzung.

Ich bedanke mich bei Professorin Ulrike Thoma für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Uhl und der Firma Ceram Tec AG möchte ich für die Bereitstellung des Blei-Zirkonat-Titanat-Kalzinats danken, ohne das ich meine Messungen nicht hätte machen können.

Herrn Habenstein möchte ich für die Tipps und Tricks bei der Handhabung des Ultraschalls danken und dafür, dass ich mir so lange seine Bücher ausleihen konnte. Des Weiteren bedanke ich mich bei ihm für die Vermittlung des Kontakts zu Herrn Uhl.

Ich bedanke mich bei Professor Vögtle, Herrn Van Heijst und Frau Tervoort-Gorokhova für die Unterstützung auf dem Gebiet der Chemie bei der Suche nach einem geeigneten Emulgator.

Den Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt möchte ich für die freundliche und schnelle Zusammenarbeit danken. Wenn ich ein Kleinteil brauchte, oder als unser Laborrechner hops gegangen war, wurde mir sofort kompetent geholfen.

Ich bedanke mich beim Forschungscenter caesar in Bonn - im speziellen bei Herrn Ising - für die Aufnahme der FEG-SEM-Bilder, wodurch ich die Größe meiner Partikel bestimmen konnte.

Mein ganz besonderer Dank gilt Nouri Elmiladi und Christian Höhl für die Zusammenarbeit am Spektroskop. Christian möchte ich noch speziell für das wiederholte Korrekturlesen meiner Arbeit danken. Dafür sei auch Ole Oehms und Marcus Radicke gedankt. Ich möchte hier auch Marcus für Messungen am Tomographen danken.

Ich bedanke mich bei Lena Jentjens, Marcus und Nouri für eine tolle Bürogemeinschaft, in der wir immer viel Spaß hatten und bestimmt auch in Zukunft haben werden.

Ich möchte mich natürlich auch bei der ganzen Arbeitsgruppe von Professor Maier für das kollegiale Klima bedanken. Ich habe in meiner Diplomarbeitszeit hier viel schöne Zeit verbracht und immens viel Kuchen gegessen.

Last, but most important bedanke ich mich bei meiner Mutter, meiner Schwester Julia und bei Mathieu für die langjährige Unterstützung in jeglicher Hinsicht. Ohne meine Mutter wäre ich heute nicht da, wo ich bin. Bei Mathieu bedanke ich mich zum einen für die umfangreiche Hilfe bei Tex und vor allem dafür, dass er mein anstrengendes Verhalten in stressigen Zeiten ausgehalten hat und für seine Liebe.

Herzlichen Dank!