

# Ortsaufgelöste NMR-Relaxometrie mit Hilfe des $B_1$ -Gradienten eines Torusdetektors

## **Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Jörg Stadler**

aus

Bonn

**Bonn 2004**



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungen und Variablen</b>	<b>v</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Torusspule</b>	<b>3</b>
<b>3. Probenkopf</b>	<b>6</b>
3.1. Bauliche Veränderungen	6
3.2. Elektrische Veränderungen	11
<b>4. Relaxation</b>	<b>15</b>
4.1. Relaxationsmechanismen	16
4.2. Messung von Relaxationszeiten	18
4.2.1. Messung von longitudinaler Relaxation	18
4.2.2. Messung von transversaler Relaxation	19
4.2.3. Messung von Relaxation im rotierenden Koordinatensystem	20
<b>5. Nutationsbildgebung</b>	<b>22</b>
5.1. <i>Off resonance</i> -Signale in der Nutationsbildgebung	23
5.2. Die RIPT-Sequenz	25
5.3. Magnetisierungsgitter	29
5.4. Programmierung der Pulssequenzen	32
5.4.1. Bruker Avance DRX 200 Spektrometer	32
5.4.2. Bruker Avance DMX 400 Spektrometer am WIWEB	35
5.5. Torusfaktor Berechnung	36
<b>6. Messung von Relaxationszeiten im Torus</b>	<b>37</b>
6.1. Messung von longitudinaler Relaxation	37
6.1.1. $T_1$ -Relaxationszeitmessung an Treibladungen	37
6.2. Messung von transversaler Relaxation	38
6.2.1. Relaxationsmessung ohne Diffusionseinfluss	40
6.2.2. Relaxationsmessung mit Diffusionseinfluss	43
6.3. Messung von Relaxation im rotierenden Koordinatensystem	56
6.3.1. Messung via Magnetisierungsgitter	56
6.3.2. Messung via zusammengesetztem $90^\circ$ -Puls	59
<b>7. TOCSY</b>	<b>62</b>
<b>8. Zusammenfassung</b>	<b>67</b>
<b>9. Ausblick</b>	<b>68</b>
<b>A. Pulsprogramme</b>	<b>69</b>
A.1. $T_1$ -Messung mit RIPT	69
A.2. $T_2$ -Messung mit RIPT	70
A.3. $T_2$ -Messung, chemisch selektiv	72

A.4. $T_{1\rho}$ -Messung mit zusammengesetztem $90^\circ$ -Puls . . . . .	74
A.5. TOCSY . . . . .	76
<b>B. AU-Makros</b> . . . . .	<b>79</b>
B.1. FIDWERTE . . . . .	79
B.2. FIDWERTE-2D . . . . .	81
B.3. FIDWERTE-3D . . . . .	82
<b>Abbildungsverzeichnis</b> . . . . .	<b>85</b>
<b>Literatur</b> . . . . .	<b>89</b>

## Abkürzungen und Variablen

$A$	Torusfaktor
$B_0$	Statisches Magnetfeld
$B_1$	Hochfrequenzfeld
$J(\omega)$	Spektrale Dichtefunktion
$J_{(H,H)}$	Proton-Proton Kopplungskonstante
$M$	Magnetisierung
$M_0$	Gleichgewichtsmagnetisierung
$T_1$	Longitudinale Relaxationszeitkonstante
$T_2$	Transversale Relaxationszeitkonstante
$T_{1\rho}$	Longitudinale Relaxationszeitkonstante im rotierenden Koordinatensystem
AQ	Aufnahme von Datenpunkten ( <i>aquisition</i> )
COSY	Korrelationsspektroskopie ( <i>Correlation spectroscopy</i> )
CPMG	Carr-Purcell-Meiboom-Gill Methode zur Bestimmung von $T_2$
FID	Freier Induktionszerfall ( <i>Free induction decay</i> )
HOHAHA	Homonukleare Hartmann-Hahn Bedingungen
IR	Inversions-Erholungs-Methode ( <i>inversion recovery</i> )
M	Molmasse
NMR	Kernmagnetische Resonanz ( <i>Nuclear magnetic resonance</i> )
RIPT	Schnelle Nutationspulsfolge ( <i>Rotating-frame imaging using a radio-frequency pulse train</i> )
ROESY	Nutations-Kern-Overhauser-Spektroskopie ( <i>Rotating-frame nuclear Overhauser Spectroscopy</i> )
SR	Sättigungs-Erholungs-Methode ( <i>saturation recovery</i> )
TOCSY	Totalkorrelationsspektroskopie ( <i>Total correlation spectroscopy</i> )
$\Delta\nu_{1/2}$	Volle Halbwertsbreite auf halber Signalhöhe
$\gamma$	Magnetogyrisches Verhältnis
$\nu_1$	Nutationsfrequenz

$\omega$	Winkelgeschwindigkeit
$\tau_c$	Korrelationszeit
$\tau_m$	Spinlockdauer
$\theta$	Pulswinkel
$d$	Wartezeit
$r$	Radiale Position
$t_p$	Pulsdauer
$x, y, z$	Koordinaten im kartesischen Koordinatensystem
$td$	Anzahl der aufgenommenen Datenpunkte

# 1. Einleitung

Relaxationszeitmessungen sind heute ein fester Bestandteil in der NMR-Spektroskopie. Neben der Medizintechnik, wo unterschiedliche Relaxationszeiten zur Kontrasterzeugung verwendet werden oder bei der Strahlungsdosimetrie Verwendung finden [1], spielen die Relaxationszeitmessungen in der industriellen Analytik eine wichtige Rolle. Mit ihrer Hilfe werden in der pharmazeutischen Industrie z. B. NMR-Kontrastmittel entwickelt, auf dem Gebiet der Biologie dynamische Prozesse von Makromolekülen oder Wechselwirkungen mit Metallionen erforscht und in der Lebensmittelindustrie dienen sie der Qualitätskontrolle [2, 3] oder der Untersuchung von Phasenübergängen und Strukturveränderungen [4]. Darüberhinaus werden sie zur Erforschung von Materialeigenschaften jeder Art von Polymeren [5, 6], Flüssigkristallen oder porösen Medien eingesetzt.

Für die Materialforschung an viskosen oder festen Medien sind dabei besonders die transversale Relaxation und die longitudinale Relaxation im schwachen Magnetfeld von Bedeutung [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]. Wird dies mit einer zerstörungsfreien bildgebenden Methode kombiniert, besitzt man ein mächtiges, nahezu universell einsetzbares Werkzeug. Bisher wurde dafür meist eine NMR-Spule mit einem homogenen  $B_1$ -Feld benötigt, wobei für die Bildgebung auch schon früher eine zusätzliche Spule mit einem inhomogenen  $B_1$ -Feld verwendet wurde [14, 15].

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung und Erforschung einer Messmethode um einzig und allein mit dem inhomogenen  $B_1$ -Feld eines Torusdetektors Relaxationszeitkonstanten orts aufgelöst zu bestimmen. Damit soll das Anwendungsspektrum dieses besonderen NMR-Detektors mit ihren herausragenden Eigenschaften auf dem Gebiet der NMR-Mikroskopie und der NMR-Spektroskopie unter verschiedenen, zum Teil extremen Bedingungen erweitert werden [16, 17]. So limitierte dieser für die Ortsauflösung so wichtige  $B_1$ -Feldgradient das Anwendungsspektrum in der Materialforschung auf Diffusionsmessungen [18] und auf die Bestimmung der longitudinalen Relaxation [19] im starken  $B_0$ -Feld.

Bei dieser Arbeit war es notwendig die schon stark beschleunigte Methode der Nutationsbildgebung bis an die Grenzen des heute technisch Machbaren auszureizen. Ein Teil dieser Arbeit wurde mit dem Wehrwissenschaftlichen Institut für Werk-, Explosiv- und Betriebsstoffe (WIWEB) in Swisttal-Heimerzheim (Deutschland) als Projektpartner für die Erforschung von Relaxations- und Diffusionsvorgängen in Treibladungspulvern durchgeführt.

Neben der Entwicklung der neuen Messmethoden für transversale Relaxation und Relaxation im rotierenden Koordinatensystem wird in dieser Arbeit erstmals ein 2D-

## *1. Einleitung*

TOCSY-Spektrum, aufgenommen mit dem inhomogenen Feld eines Torusdetektors, vorgestellt.

## 2. Torusspule

Ein NMR-Spektrometer besitzt heutzutage ein starken, meist supraleitenden Magneten, in dessen Feld ( $B_0$ ) die zu untersuchende Probe platziert wird. Dabei stellt sich nach und nach ein Besetzungsgleichgewicht der magnetischen Kernmomente entsprechend der Boltzmann-Verteilung ein. Die Summe der magnetischen Momente pro Volumen wird als makroskopische Magnetisierung bezeichnet, die im Gleichgewicht parallel zum  $B_0$ -Feld ausgerichtet ist ( $z$ -Magnetisierung). Je nach Kernsorte und  $B_0$ -Feldstärke führen die magnetischen Momente eine Präzessionsbewegung mit unterschiedlicher Frequenz (Larmor-Frequenz  $\omega_0$ ) um das  $B_0$ -Feld aus. Wird mit einer Spule ein magnetisches Wechselfeld ( $B_1$ ) mit der entsprechenden Larmor-Frequenz senkrecht zu  $B_0$  eingestrahlt, so beeinflusst dies die Besetzung der Energieniveaus der entsprechenden Kernsorte. Dabei beschreibt die makroskopische Magnetisierung zum einen eine Kreisbewegung um  $B_0$  (Präzession) und zum anderen eine Kreisbewegung senkrecht zu  $B_1$  (Nutation).

Durch Dauer und Leistung des eingestrahlteten  $B_1$ -Feldes kann die Auslenkung der Magnetisierung beeinflusst werden. Besitzt die Magnetisierung anschließend transversale Anteile, so induzieren diese in der Spule eine Wechselspannung mit der entsprechenden Larmor-Frequenz. Währenddessen relaxieren diese transversalen Magnetisierungsanteile, was sich in einem Abklingen der induzierten Spannung bemerkbar macht. Dieses Abklingen wird aufgezeichnet und als FID (*free induction decay*) bezeichnet. Unterschiedliche Larmor-Frequenzen lassen sich aus dem FID durch eine Fourier-Transformation in Form eines Spektrums sichtbar machen. Zusätzlich zur transversalen Relaxation bewirkt die longitudinale Relaxation die Wiederherstellung der ursprünglichen Gleichgewichtsverteilung der Magnetisierung.

Damit die Larmor-Frequenz nicht vom Ort in der Probe abhängt, muss das  $B_0$ -Feld im Messbereich möglichst homogen sein. Dies wird durch das so genannte *shimmen*, dem Homogenisieren des Magnetfeldes mit bis zu 25 Zusatzspulen, erreicht.

Die Auslenkung der Magnetisierung erfolgt durch das  $B_1$ -Wechselfeld, das in einem elektrischen Schwingkreis erzeugt und durch eine Spule auf die Probe übertragen wird. Normalerweise wird dafür eine Helmholtz-Sattelspule verwendet, die ein annähernd homogenes Wechselfeld erzeugt und so die Magnetisierung gleichmäßig auslenkt.

Anders ist dies bei einem Torushohlraumdetektor der 1993 am Argonne National Laboratory (USA) entwickelt wurde [20]. Der Hohlraumdetektor entspricht dabei einer Torusspule mit nur einer Windung. Daraus resultiert im Gegensatz zu einer Spule mit mehreren Windungen eine hohe Eigenresonanzfrequenz. Die zu untersuchende Probe wird direkt in den Detektor gegeben und füllt ihn komplett aus. Dies zusammen ermög-

## 2. Torusspule

licht die Untersuchung von einem großen Probenvolumen bei hohen  $B_0$ -Feldstärken. Durch die Kombination von Spule und Probenbehälter kann dieser auch als Autoklav zur Durchführung von Experimenten unter extremen Bedingungen verwendet werden [21].

Neben dem Vorteil der höheren Empfindlichkeit, die sich aus der Torusgeometrie gegenüber Zylinder- oder Helmholtzspulen ergibt, wird diese zusätzlich durch das vollständige Ausfüllen des Detektors durch die Probe gesteigert. Darüber hinaus zeichnet sich die Torusgeometrie durch seinen  $B_1$ -Feldverlauf aus. Das  $B_1$ -Feld lässt sich äußerst exakt durch

$$B_1 = \frac{A}{r} \quad (1)$$

beschreiben.  $r$  ist der radiale Abstand von der Toruslängsachse und  $A$  der so genannte Torusfaktor. Das  $B_1$ -Feld breitet sich demzufolge konzentrisch um den Innenleiter aus, wobei dessen Intensität mit  $A/r$  abnimmt. Bedingt durch die Bauweise existieren die Feldlinien nur im Inneren des Detektors und es treten keine Hochfrequenzfelder nach draußen. Im Gegenzug wird auch die Probe durch die abschirmende Wirkung der Torusaußenwand gegen Wechselfelder von außen geschützt (Kapitel 3.2). Der Torusfaktor ist ein Geräteparameter und hängt von der Güte der elektrischen Schaltung, der verwendeten Pulsleistung und der Geometrie des Torusdetektors ab.

Der Torusdetektor (kurz: Torus) wird so in das  $B_0$ -Feld eines NMR-Spektrometers eingebracht, dass der Innenleiter parallel zum äußeren Feld verläuft. Wird mit diesem Detektor ein Puls ausgeführt, so wird die Magnetisierung nicht mehr gleichmäßig um das  $B_1$ -Feld ausgelenkt, sondern entsprechend der an einer radialen Position herrschenden  $B_1$ -Feldstärke. Die Magnetisierung wird also innen am Draht stark ausgelenkt, hingegen außen nur schwach. Je nach Pulsdauer und Leistung wickelt sich die Magnetisierung dadurch mehr oder weniger stark helixartig auf (Abb. 2). Die Magnetisierung dreht sich dabei für jede radiale Position unterschiedlich schnell um das  $B_1$ -Feld. Misst man die  $B_1$ -abhängigen Nutationsfrequenzen, so kann mit Kenntnis des Torusfaktors die radiale Position bestimmt werden. Diese Methode wird als Nutationsbildgebung bezeichnet.

Mit Hilfe der Nutationsbildgebung lassen sich im Torus Ortsauflösungen von wenigen Mikrometern realisieren, weshalb diese Methode auch als NMR-Mikroskopie bezeichnet wird und besonders in der Materialforschung Anwendung findet. Wird die Mikroskopie mit einer Relaxationszeitmessung kombiniert, so lassen sich zusätzlich zur Morphologie Aussagen über die innere Struktur treffen. Darüberhinaus lässt sich mit Hilfe des  $B_1$ -Gradienten sehr schnell und genau der Diffusionskoeffizient in einer Probe über einen großen dynamischen Bereich bestimmen [19].

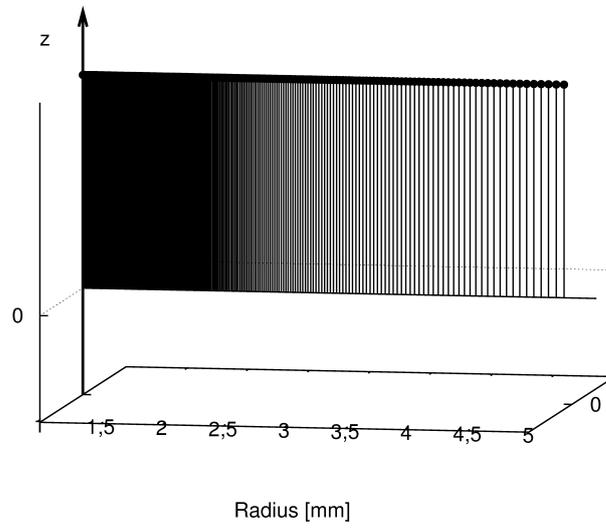


Abbildung 1: Radiale Magnetisierungsverteilung im thermischen Gleichgewicht im Torusdetektor. Zentralleiter links  $< 1$  mm, äußerer Zylinder rechts  $> 5$  mm.

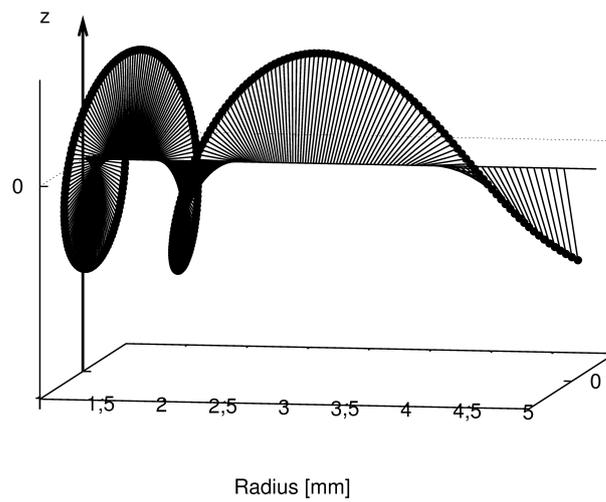


Abbildung 2: Radiale Magnetisierungsverteilung nach einem Puls im Torusdetektor.

## 3. Probenkopf

Für die folgenden Untersuchungen wurde ein Probenkopf mit einem Torusdetektor verwendet. Der Standardtorusdetektor, der von Dr. Peter Trautner während seiner Doktorarbeit angefertigt wurde [19], diente als Grundlage und wird baulich und elektronisch weiterentwickelt. Hauptziel ist, die elektronischen Eigenschaften weiter zu verbessern, um einen stärkeren  $B_1$ -Gradienten zu erzielen und schnellere Pulsfolgen realisieren zu können, wie sie für die  $T_2$ -Messung benötigt werden.

### 3.1. Bauliche Veränderungen

Das modulare Konzept, das Dr. Trautner eingeführt wurde, besteht durch die einfache Handhabung und wurde beibehalten. Der eigentliche Torusdetektor, hergestellt aus Phosphor-Bronze, lässt sich einfach vom restlichen Probenkopf abnehmen und ermöglicht so die schnelle Messung von verschiedenen Proben. Auch für Langzeitstudien bei denen die Probe nicht notwendigerweise im Spektrometer verbleiben muss, ist dies ein enormer Vorteil, weil so der Probenkopf nicht für andere Messungen blockiert wird. Versuche zur Verbesserung der *shim*-Eigenschaften hatten gezeigt, dass ein massiver Torusdeckel (Abb. 3A) ohne die vorher vorhandenen Aussparungen zur Magnetfeldoptimierung besser ist. Die Kapillaröffnung, durch die überschüssige Probensubstanz und Luft beim Verschließen entweichen kann, ist durch eine Schraube (B) mit Gummidichtung ersetzt worden, die zugleich auch den elektrischen Kontakt zwischen Innenleiter (G) und Deckel verbessert hat. Der konische Schliff (C) erhielt einen Gewindegang, mit dem der Detektor fest mit den Sockel (D), ebenfalls hergestellt aus Phosphor-Bronze, verschraubt wird und ihn so gegen unbeabsichtigtes Herausfallen sichert. Zudem verbessert sich auch hier der elektrische Kontakt. Auch beim Sockel zeigte sich, dass eine massivere und symmetrischere Ausführung mit möglichst wenig Kanten, die senkrecht zum äußeren  $B_0$ -Feld verlaufen, sich positiv auf die *shim*-Eigenschaften auswirkt. Das von Dr. Sabine Wiemann entwickelte [22] und von Dr. Heiko Nießen verbesserte Heizungsdesign (E) [17] wurde übernommen und fest mit dem Sockel verbunden. Diese elektrische Heizung ist wie der Torusdetektor selbst koaxial aufgebaut, wodurch die durch den Heizstrom entstehenden magnetischen Felder nicht nach außen gelangen und so das  $B_0$ -Feld stören. Das Thermoelement (O) besteht aus Kupfer / Konstantan und misst die Temperatur auf halber Probenraumhöhe. Die Buchse (F), die den elektrischen Kontakt zwischen Innenleiter und Elektronik herstellt ist durch eine leicht konische, geschlitzte Form ersetzt worden, um einen gleichbleibend guten elektrischen Kontakt sicherzustellen.

Für einen Forschungspartner am WIWEB (Wehrwissenschaftliches Institut für Werk-

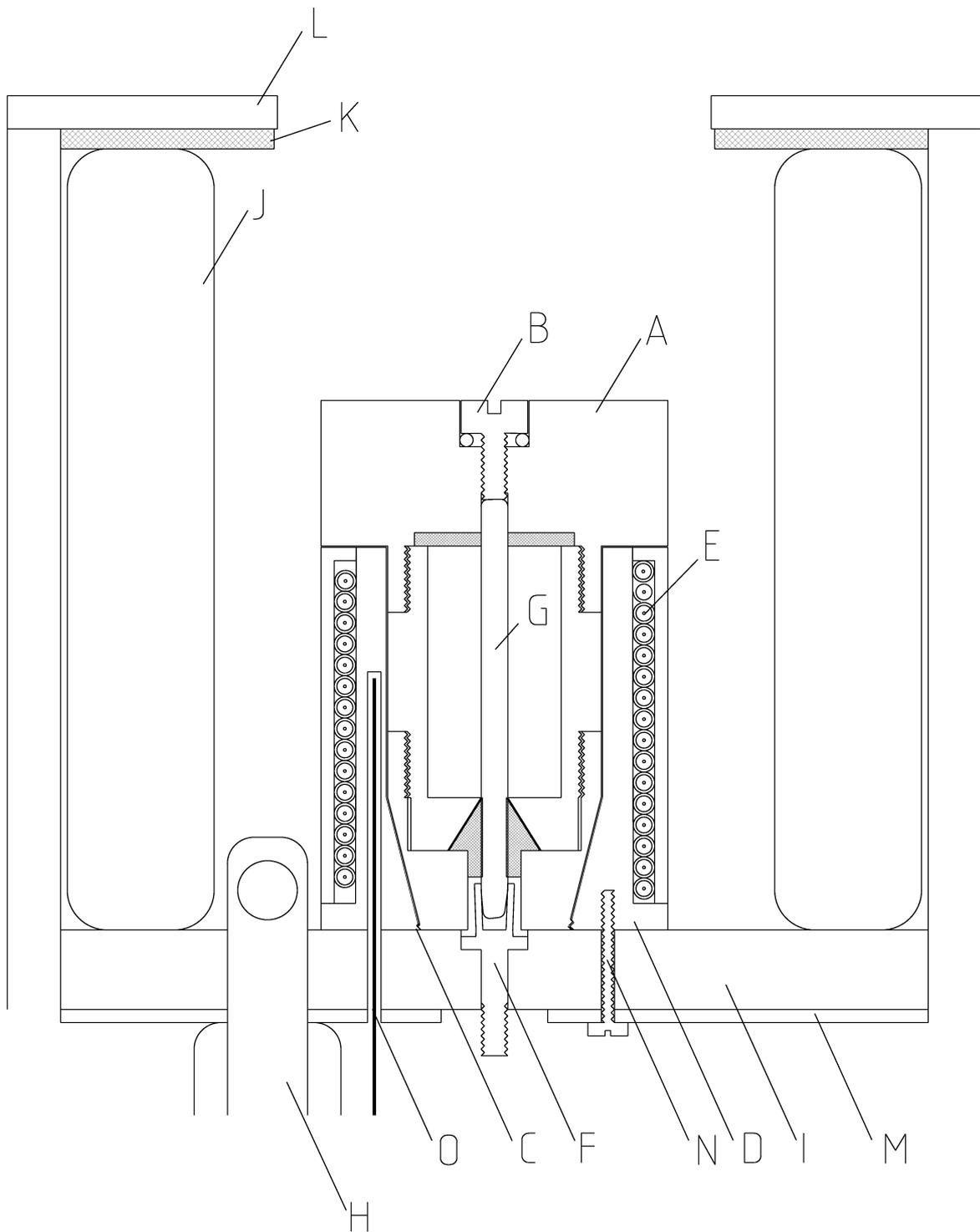


Abbildung 3: Modifizierter Aufbau des Standard-Torusprobenkopfes von Dr. Trautner, Beschriftung s. Text.

### 3. Probenkopf

, Explosiv- und Betriebsstoffe, Swisttal-Heimerzheim), ist ein baugleicher Probenkopf mit einer Protonenresonanzfrequenz von 400 MHz in der mechanischen Werkstatt des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn angefertigt worden. Für die am WIWEB vorgesehenen Untersuchungen ist eine zusätzliche Kühlung realisiert worden, die im Nachhinein nun auch in unserem Probenkopf Verwendung findet.

#### **Kühlung**

Zur Kühlung wird ein kalter Stickstoffstrom wie bei einem kommerziellen Probenkopf über einen Kugelschliff von unten durch ein vakuumisoliertes Glasrohr (H) durch die Grundplatte des Sockels (I) für den Torusdetektor aus Macor (gesintertes Glas, Fa. Corning) nach oben geleitet. Dort tritt er seitlich aus und kühlt von außen Sockel und Torusdetektor. Zur thermischen Isolation ist ein Dewar (J) angebracht, der durch einen mit Schaumstoff (K) ausgekleideten Deckel (L) festgehalten wird. Das Loch im Probenkopfdeckel ist gerade so groß, dass der Torus ohne Entfernung der Kappe und des Dewars mit Hilfe eines Applikators (Abb. 4) gewechselt werden kann. Das mit vier Schlitzfenstern versehene, leicht konische Innenteil des Applikators klemmt beim Herunterdrehen des äußeren Mantels den Torusdeckel fest. So festgehalten wird der Torus in den Sockel des Probenkopfes eingeschraubt.

Anders als bei einem normalen NMR-Röhrchen, bei dem der *spinner* durch das Kühlgas angehoben werden kann und somit der maximale Kühlgasstrom begrenzt ist, sind in diesem Probenkopf wesentlich höhere Flussraten möglich. Dadurch lässt sich der Torus z. B. mit einem mit flüssigen Stickstoff gekühlten Stickstoffstrom von 1400 L/h binnen 5 min auf  $-60\text{ °C}$  abkühlen. Im Bereich von ca.  $-100\text{ °C}$  bis  $+100\text{ °C}$  kann die Temperatur nun durch zusätzliches Heizen sehr exakt eingestellt ( $\pm 1\text{ °C}$ ) und dauerhaft gehalten (die Regelschwankung beträgt je nach verwendeter Spektrometerhardware  $\pm 0,1$  bis  $\pm 0,5\text{ °C}$ ) werden. Die Temperierung der Probe erfolgt dabei über die komplette Seitenwand des Detektors. Zusammen mit der guten Wärmeleitfähigkeit der Phosphor-Bronze verhindert dies sicher das Auftreten von Konvektion im inneren der Probe.

#### **Neuerungen für die Erforschung von Treibladungen auf Zellulosebasis**

Am WIWEB wird u. a. die Materialeigenschaften von fertigen Treibladungen sowie deren Einzelkomponenten wie feste Sprengstoffe, Sprengöle, Binder, Weichmacher und andere Zusätze erforscht. Bei der Fertigung der Treibladungen werden die Einzelkomponenten zu einem runden Strang gepresst, in kurze Stücke geschnitten und anschließend mit Graphit beschichtet. Je nach Typ und späterem Verwendungszweck haben sie

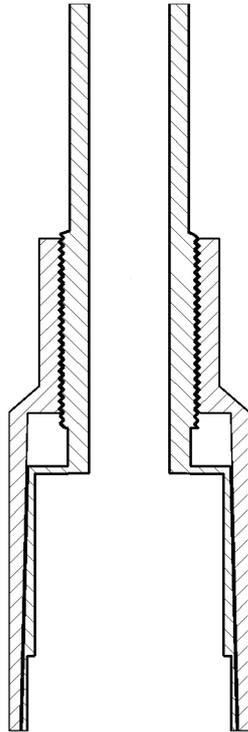


Abbildung 4: Applikator, mit dessen Hilfe der Torus ohne Entfernen der Probenkopfkappe und des Dewars einfach gewechselt werden kann.

unterschiedliche Durchmesser, ab zwei Millimeter aufwärts. Um die Oberfläche zu vergrößern und so das Abbrennverhalten zu steuern, werden sie beim Pressen mit Löchern versehen. Sie haben alle ein Loch in der Mitte und meist noch weitere konzentrisch um die Mitte angeordnete Löcher. Der Lochdurchmesser liegt in der Regel zwischen 0,5 mm und 0,7 mm.

Um die Treibladungen im Torus untersuchen zu können, wird ein Innenleiter der durch das kleine Mittelloch der Treibladung passt benötigt. Um möglichst wenig am Torusdesign ändern zu müssen, wird nur der Innenleiter und der Torusdeckel modifiziert. Als Innenleiter wird ein Kupferberylliumdraht (Goodfellow, Huntington, UK) mit einem Durchmesser von 0,5 mm verwendet. Der Kontakt zur Elektronik wird mit einer Muffe aus Phosphor-Bronze hergestellt, die den Durchmesser des normalen Innenleiters besitzt. Zur Verbindung wird der Kupferberylliumdraht mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und schnell in die Bohrung der Muffe gesteckt, deren Durchmesser ein wenig kleiner als 0,5 mm ist. Die thermische Ausdehnung des Drahtes reicht aus, um eine feste Verbindung zwischen Draht und Muffe herzustellen.

Der dazu gehörige Torusdeckel hat eine 0,5 mm Bohrung, durch die der Draht in eine Klemmvorrichtung gesteckt werden kann. Die Klemmvorrichtung besteht aus vier Lamellen, die mit einer konischen Kappe gegen den Draht gepresst werden (Abb. 5).

### 3. Probenkopf

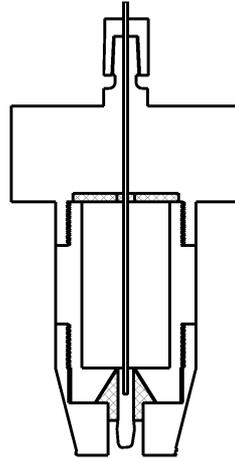


Abbildung 5: Modifizierter Torusdetektor mit dünnem Innendraht zur Analyse von Treibladungen.

Für die Erforschung der Materialeigenschaften von Treibladung ist es vielfach nötig, diese zu erhitzen. Dabei ist die Treibladung durch den fest verschlossenen Torus verdämmt. Sollte es zu einem Abbrand der Treibladung kommen, so ist mit schweren Schäden am Spektrometer und ggf. auch bei dem anwesenden Personal zu rechnen. Um Messungen auch bei Temperaturen durchführen zu können, bei dem eine Entzündung nicht mehr absolut ausgeschlossen werden kann, wurde ein Deckel mit der Möglichkeit zu einem schnellen Druckausgleich angefertigt. Sollte es zu einer Entzündung kommen, fliegt der obere Teil des Deckels weg und sorgt für eine sofortige Druckentlastung.

Der Deckel, angefertigt für einen Innenstift mit einem Durchmesser von 2 mm, ist zweigeteilt. Der untere Teil des Deckels wird auf das Mittelstück des Torus geschraubt. Dabei steht die volle Öffnung zum Druckausgleich zur Verfügung. Der obere Teil des Deckels wird aufgelegt und die Klemmschraube angezogen (Abb. 6). Dabei klemmen vier Lamellen in einer konischen Führung den Innenleiter fest. Bei leichtem Druck von Innen löst sich diese Verbindung.

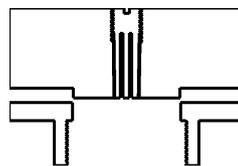


Abbildung 6: Zweigeteilter Torusdeckel für die Untersuchung explosionsgefährlicher Proben.

Um eine Beschädigung des Spektrometers weitestgehend zu vermeiden, muss noch das Führungsrohr, durch das normalerweise das NMR-Röhrchen in den Magneten hinabgelassen wird, entfernt werden. An dessen Stelle wird ein Aluminiumrohr von oben über die Öffnung des Probenkopfdeckels gesetzt, um den oberen Teil des Deckels

sicher aus dem Magneten zu befördern.

### 3.2. Elektrische Veränderungen

Eine gute elektrische Schaltung muss das NMR-Signal, also den nach dem Puls durch die Magnetisierung in der Spule induzierten Strom, möglichst verlustarm zum Vorverstärker leiten. Verluste bei der Pulsübertragung können durch Verwendung einer höheren Pulsleistung eher noch kompensiert werden, Verluste beim NMR-Signal lassen sich hingegen nicht mehr zurückgewinnen.

Der Torusdetektor ist ein Hohlraumresonator, deren elektrische Eigenschaften durch einen Parallelschwingkreis dargestellt werden können. D. h. der Torusdetektor ist hochohmig. Im Gegensatz dazu ist die Spektrometerhardware auf eine Impedanz von  $50\ \Omega$  ausgelegt. Um einen Puls erfolgreich in den Torusdetektor zu leiten, muss die Impedanz der Probenkopfelektronik auf  $50\ \Omega$  angepasst (*matching*) und die Resonanzfrequenz der Schaltung auf die Pulsfrequenz abgestimmt (*tuning*) werden. Der hier gezeigte Torusdetektor besitzt eine Impedanz von ca.  $1500\ \Omega$  und eine Eigenresonanzfrequenz von ca.  $1,35\ \text{GHz}$ . Das *tuning* erfolgt durch einen Drehkondensator (Voltronics Corp., Denville, New Jersey, USA), der parallel zum Torusdetektor geschaltet ist. Da die Kapazität nicht ausreicht, um die Frequenz auf die gewünschte Protonenresonanzfrequenz von  $200\ \text{MHz}$  zu senken, wird in diesem Fall noch ein Keramikblockkondensator (american technical ceramics corp., Huntington Station, NY, USA) parallel geschaltet. Das *matching* kann auf verschiedene Weise realisiert werden:

#### Induktives matching

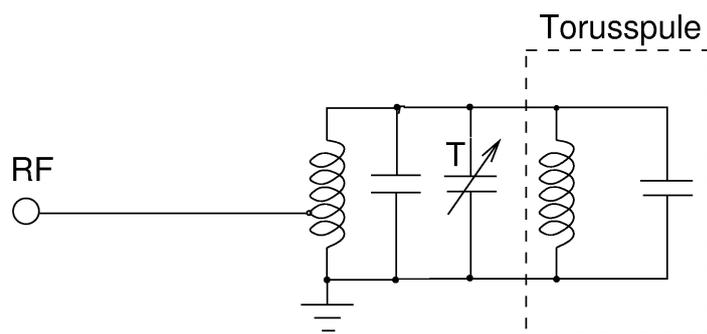


Abbildung 7: Schaltbild der Probenkopfelektronik für induktives *matching* mit nur einem *tuning*-Kondensator (T).

Beim induktiven *matching* wird ein Transformator verwendet, der die Spannung des Pulses entsprechend dem Windungsverhältnis hochtransformiert. Gleichzeitig wird die

### 3. Probenkopf

Stromstärke dem Verhältnis entsprechend erniedrigt. Daraus folgt, dass sich die Impedanz in erster Näherung mit dem Quadrat des Windungsverhältnisses ändert. Diese Anpassung ist laut Theorie relativ unabhängig von der Frequenz und gewährleistet so eine optimales *matching* über einen weiten Frequenzbereich. Anders als bei einem NMR-Röhrchen aus Glas können die durch die Transformatorspule auftretenden Wechselfelder auf Grund des Skin-Effektes nicht in den metallischen Torusdetektor eindringen und die Messung beeinflussen. Ein solches *matching* sollte den Vorteil haben, dass nur noch die gewünschte Resonanzfrequenz eingestellt werden muss. In der Praxis konnte sich dieses System jedoch nicht bewähren, da die Probensubstanz die elektronischen Eigenschaften des Torusdetektors zu sehr beeinflusste und somit das *matching* nicht mehr optimal war. So senkt z. B. Wasser die Resonanzfrequenz eines Torusdetektors, wie er in Abb. 5 zu sehen ist, von 480 MHz (leer) auf 320 MHz (voll). Verbunden mit dieser starken Frequenzerniedrigung ist auch eine Verschlechterung der Anpassung.

#### Kapazitives matching

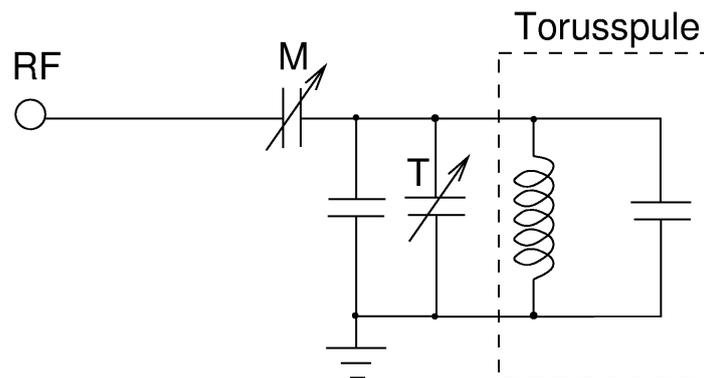


Abbildung 8: Schaltbild der Probenkopfelektronik für kapazitives *matching*.

Beim kapazitiven *matching* wird an Stelle des Transformators ein weiterer Drehkondensator (M) verwendet, den man zwischen den Verstärker und den Torusdetektor schaltet. Durch diese Art der Anpassung sind *tuning* und *matching* nicht mehr unabhängig, d. h. die Kondensatoren beeinflussen sich gegenseitig. Die Anpassung erfolgt deshalb, wie bei kommerziellen Probenköpfen auch, iterativ.

Beim ursprünglichen Probenkopf befanden sich die Kondensatoren auf einer handelsüblichen Platine aus Epoxid. Bei der Aufnahme von Nutationsbildern mit Hilfe der RIPT-Sequenz (Kap. 5.2) wurde ein Analogfilter mit einer spektralen Weite von ca. 20–30 ppm verwendet. Deshalb wird vor der Aufnahme eines Datenpunktes eine Pause von 30–100  $\mu$ s benötigt. Wird weitgehend auf eine Filterung durch Verwendung

der maximal möglichen spektrale Weite verzichtet, kann die Pause auf  $4\ \mu\text{s}$  reduziert und die Pulsfolge so um den Faktor drei bis zehn beschleunigt werden. Durch diese Reduzierung können die Datenpunkte in einem deutlich kürzeren Abstand (*DW dwell time*) aufgenommen werden. Damit erhöht sich entsprechend die spektrale Weite und es können höhere Nutationsfrequenzen detektiert werden. Gleichzeitig gestattet dies die Aufnahme einer größeren Anzahl an Datenpunkten bei gleicher Aufnahmedauer. Durch die so beschleunigte Pulsfolge wird die Magnetisierungshelix (Abb. 2) in kürzerer Zeit aufgewickelt und es treten Störungen durch Diffusion und Relaxation während der Pulse nur noch stark vermindert auf.

Nach Verkürzung der Wartezeit traten Artefakte auf, die dem *acoustic ringing* [23, 24, 25, 26] sehr ähnlich sehen (Abb. 9). Dabei handelt es sich jedoch um *off resonance*-Artefakte, verursacht durch Festkörpersignale vom Epoxid der Platine. Das

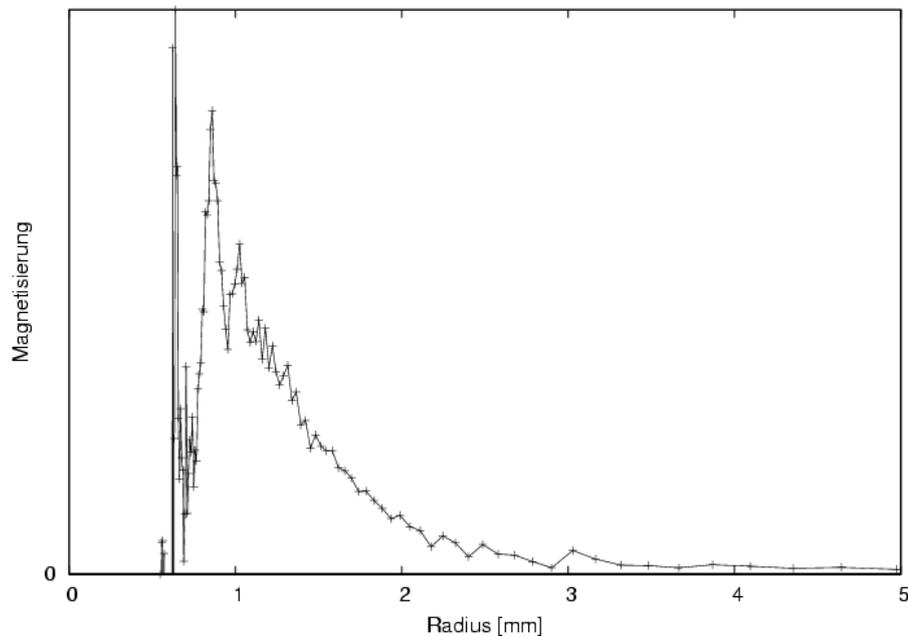


Abbildung 9: Nutationsbild eines leeren Torusdetektors. Deutlich sind die Artefakte durch Festkörpersignale der Probenkopfelektronik zu sehen.

Festkörpersignal klingt sehr schnell ab, sodass diese Störung zuvor nicht beobachtet wurde. Auch konventionelle Probenköpfe für die Hochauflösung zeigen Festkörpersignale, die jedoch bei der Aufnahme eines FID nur die ersten Datenpunkte beeinflussen oder bei der Verwendung eines Digitalfilters sogar schon abgeklungen sind (Abb. 10).

Bei der RIPT-Pulsfolge wird in einer sich schnell wiederholenden Sequenz eine Puls eingestrahlt und ein einzelner Datenpunkt des Interferogramms aufgenommen. Durch das erneute Einstrahlen eines Pulses vor jeder Aufnahme eines Datenpunktes enthalten alle Datenpunkte des Interferogramms Magnetisierungsanteile vom Festkörper. Des-

### 3. Probenkopf

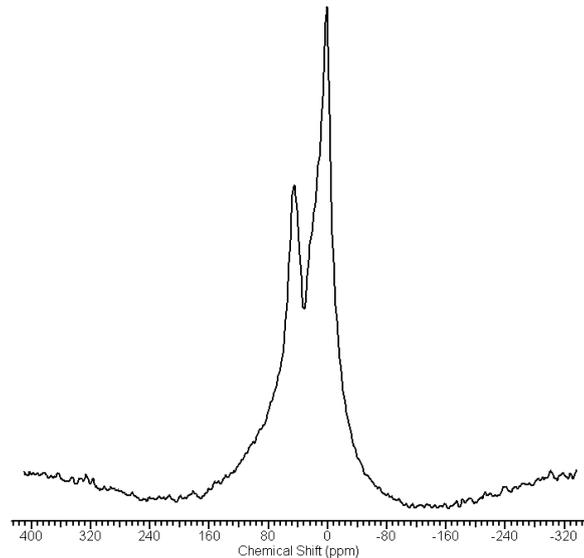


Abbildung 10: Festkörpersignal der Probenkopfelektronik von einem Bruker  $^1\text{H}\{\text{X}\}$  *widebore* Probenkopf.

halb ist bei Verwendung der RIPT-Pulsfolge darauf zu achten, dass das Material des Detektors frei von der zu untersuchenden Kernsorte ist. Das Platinmaterial wurde entfernt, die Kondensatoren direkt aneinander gelötet und so dicht wie möglich um den Kontakt zum Innenleiter angebracht. Es zeigte sich, dass die Verbindung zur elektrischen Masse entscheidend für die Qualität der Schaltung ist. Aus diesem Grund wurde unterhalb der Macorscheibe eine 0,8 mm dicke Kupferplatte (M) angebracht, mit der der Torussockel über acht Schrauben ( $\varnothing$  1,6 mm) (N) aus Phosphor-Bronze verbunden ist.

Eine weitere Schwachstelle war das BNC-Kabel, das den Hochfrequenz-Puls im Inneren des Probenkopfes zur Elektronik leitet und dessen Abschirmung bei den verwendeten Frequenzen unzureichend war. Es wurde durch ein Semi-rigid-Kabel (Typ RG-402 Cu/Cu) ersetzt. Dabei handelt es sich um ein Kabel mit einem Innenleiter aus Kupfer, umgeben von einem PTFE-Dielektrikum und einem dünnen Kupferrohr als massiver Abschirmung. Der Anschluss erfolgt über einen SMA-Stecker und einen SMA/BNC-Adapter an die Spektrometerelektronik. Die andere Seite wurde in Ermangelung nicht-magnetischer Stecker direkt an die Probenkopfelektronik angelötet.

Dies alles führte zu einer Verbesserung des Torusfaktors von ursprünglich 1,2 mT mm auf 1,8 mT mm bei einer Pulsleistung von 25 W. Da der Torusfaktor direkt proportional zur Stromstärke ist, bedeutet dies, dass die an die Probe abgegebene Leistung um 125 % gestiegen ist.

## 4. Relaxation

Im thermischen Gleichgewicht werden die Energieniveaus der Kernspins gemäß der Boltzmann-Verteilung besetzt. Wird diese Besetzung durch einen Puls gestört und bringt das System so in ein thermisches Ungleichgewicht, so gibt das System nach und nach die durch den Puls eingebrachte überschüssige Energie ab und kehrt in das thermische Gleichgewicht zurück [27]. Dieser Vorgang wird als Relaxation bezeichnet. Im Gegensatz zu angeregten elektronischen Übergängen in der optischen Spektroskopie ist die Lebensdauer angeregter Kernspins recht lang. Sie liegt im Bereich von Sekunden mit der Folge, dass die Resonanzlinien normalerweise sehr schmal sind und einem genügend Zeit bleibt für weitere Manipulationen der Spins.

Durch einen Puls wird die Besetzung der Energieniveaus gestört, was gleichbedeutend mit der Änderung der  $z$ -Komponente der makroskopischen Magnetisierung ist. Die Rückkehr dieser Komponente in das thermische Gleichgewicht wird als longitudinale Relaxation oder Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet. Bei dieser Relaxation wird die überschüssige Energie von den Spins an das so genannte Gitter, die Umgebung der Spins abgegeben. Die Bloch'schen Gleichungen beschreiben die Rückkehr der  $z$ -Magnetisierung  $M_z$  mit einer Differentialgleichung:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2)$$

wobei  $M_0$  die Gleichgewichtsmagnetisierung und  $T_1$  die Zeitkonstante ist, weshalb diese Relaxation auch  $T_1$ -Relaxation genannt wird.

Zusätzlich zur Besetzungsänderung kann ein Puls eine Phasenkohärenz erzeugen mit der Folge, dass die makroskopische Magnetisierung eine transversale Komponente besitzt. Durch leicht unterschiedliche Präzessionsfrequenzen der einzelnen Spins geht diese Phasenkohärenz verloren. D.h. die Komponenten der transversalen Magnetisierung fächern auf, wodurch die Nettomagnetisierung immer kleiner wird. Ursächlich für diesen Effekt sind  $B_0$ -Feldinhomogenitäten die sich durch *shimmen* reduzieren lassen sowie natürliche Feldinhomogenitäten bedingt durch inter- und intramolekulare Wechselwirkungen. Dieser Vorgang wird als transversale Relaxation oder Spin-Spin-Relaxation bezeichnet. Die Zeitkonstanten beider Relaxationswege lassen sich zu einer zusammenfassen:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{2(\Delta B_0)}} \quad (3)$$

wobei  $T_2$  die Zeitkonstante für den natürlichen Vorgang und  $T_{2(\Delta B_0)}$  die für die makroskopischen Feldinhomogenitäten ist. Da die transversale Magnetisierung für das NMR-Signal verantwortlich ist, ergibt die exponentielle Relaxation nach der Fourier-Transfor-

## 4. Relaxation

mation eine Lorentzlinie mit einer Halbwertsbreite  $\Delta\nu_{1/2}$  von

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (4)$$

Da nach vollständiger  $T_1$ -Relaxation keine transversale Magnetisierung mehr vorhanden sein darf, bedeutet dies auch, dass  $T_2$  nie größer als  $T_1$  sein kann.

### 4.1. Relaxationsmechanismen

Die Relaxation von Kernspins ist kein spontaner Prozess, sondern wird durch fluktuierende magnetische Wechselfelder induziert. Vier mögliche Mechanismen sind bekannt [28]:

- Dipol-Dipol-Relaxation
- Spin-Rotations-Relaxation
- Quadrupolare Relaxation
- Relaxation durch chemische Verschiebungsanisotropie

Damit eine longitudinale Relaxation bei einem Kern mit dem Kernspin von  $1/2$  stattfinden kann, muss ein Wechselfeld mit der Larmorfrequenz des Kerns existieren. Die Fluktuation wird durch Molekülbewegungen (Vibration, Rotation, Diffusion, usw.) hervorgerufen, wobei nur die chaotischen Taumelbewegungen die richtige Geschwindigkeit aufweisen. Durch häufige Stöße mit anderen Molekülen und der dadurch kurzen Lebensdauer decken diese Bewegungen ein breites Frequenzband ab. Die Bewegung wird durch die Korrelationszeit  $\tau_c$  beschrieben und ist die Zeit, die das Molekül durchschnittlich für eine Rotation von einem Radian benötigt. Die Frequenzverteilung wird durch die spektrale Dichtefunktion  $J(\omega)$  beschrieben (Gleichung (5), Abb. 11):

$$J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (5)$$

Wenn die Molekülbewegung schnell ist (a), ist die Relaxation langsam, da nur ein geringer Anteil der benötigten Frequenz in dem Frequenzband vorhanden ist d. h., die Amplitude der spektralen Dichte  $J(\omega)$  gering ist. Wird die Geschwindigkeit erniedrigt, sei es durch Kühlen oder Erhöhung der Viskosität des Lösungsmittels, wird die Relaxation beschleunigt (b). Nähert man sich dem Verhalten von Festkörpern (c), so nimmt die Relaxationszeitkonstante wieder zu (Abb. 12). Die spektrale Dichtefunktion und somit die Relaxationsgeschwindigkeit lässt sich durch Variation von

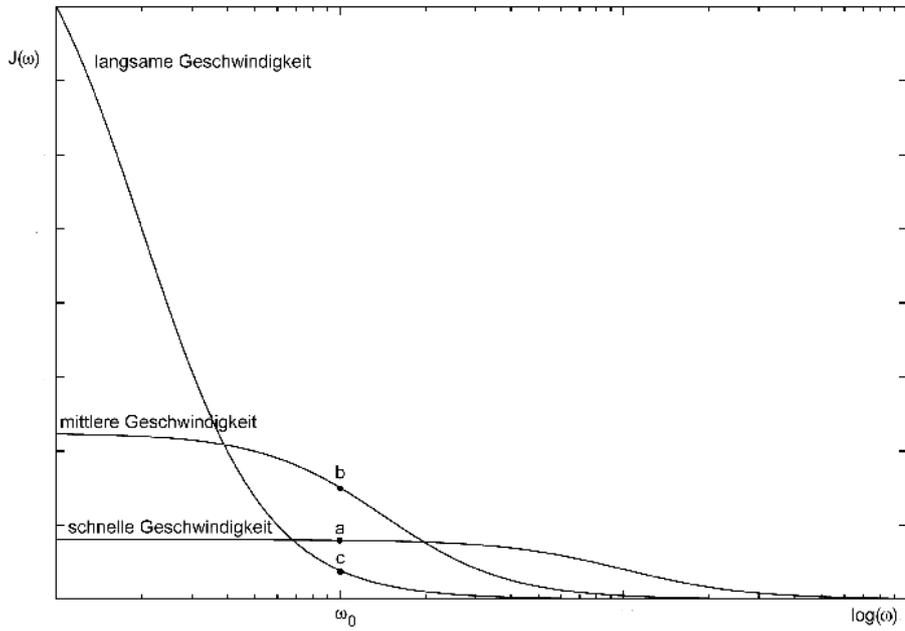


Abbildung 11: Spektrale Dichtefunktion in Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Tauselbewegungen.

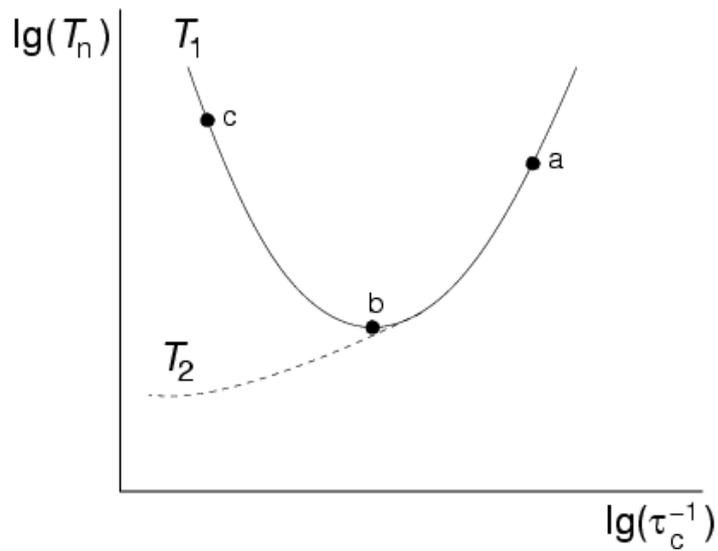


Abbildung 12: Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstanten von der Korrelationszeit.

## 4. Relaxation

Temperatur, Druck und Viskosität beeinflussen. Dabei ist, wie in Abb. 11 zu sehen, die Relaxation zusätzlich abhängig von der Larmorfrequenz  $\omega_0$  und somit von  $B_0$ . Alle Relaxationsmechanismen die zu einer  $T_1$ -Relaxation führen, bewirken gleichzeitig auch einen Verlust der Phasenkohärenz, also eine  $T_2$ -Relaxation. In niederviskosen Lösungsmitteln sind transversale und longitudinale Relaxation ungefähr gleich schnell. Der energieerhaltende aber phasenkohärenzzerstörende Flip-Flop-Prozess, der auch durch langsame Bewegungen gefördert wird, bewirkt hingegen, dass sich die  $T_2$ -Relaxation bei langsamen Bewegungen deutlich von  $T_1$  unterscheidet. Dabei überträgt ein Spin seine Energie nicht auf die Umgebung sondern tauscht sie mit einem anderen Spin aus (Entropieeffekt). Demnach haben viskose Medien oder Festkörper große  $T_1$ - und kleine  $T_2$ -Relaxationszeitkonstanten.

### 4.2. Messung von Relaxationszeiten

Die Messung von Relaxationszeiten mit einem homogenen  $B_1$ -Feld ist heute Routine und in der Spektrometersoftware ein fester Bestandteil. Sie sei hier nur noch einmal kurz vorgestellt, um sie später mit den Messungen im inhomogenen  $B_1$ -Feld des Torusdetektors vergleichen zu können.

#### 4.2.1. Messung von longitudinaler Relaxation

Bei der Messung der  $T_1$ -Relaxation gibt es zwei Methoden zur Auswahl. Bei der Inversions-Erholungs-Methode (*inversion recovery*, IR) wird die Gleichgewichtsmagnetisierung durch einen  $180^\circ$ -Puls invertiert und zeigt nun nach  $-z$ . Anschließend wird eine kurze Zeit  $\tau$  gewartet, in der die Magnetisierung in Richtung  $+z$  relaxiert. Die verbliebene Magnetisierung wird durch einen  $90^\circ$ -Puls in die transversale Ebene geklappt und ein FID aufgenommen (Abb. 13). Nach vollständiger Relaxation ( $\geq 5 \cdot T_1$ )

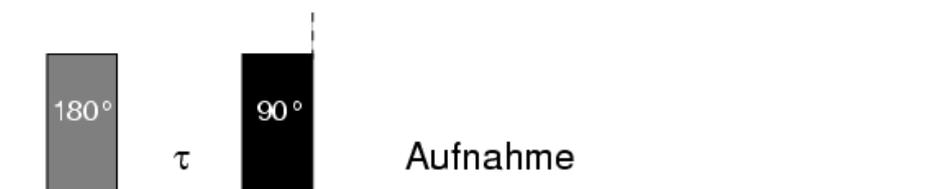


Abbildung 13: Pulsfolge für die Inversions-Erholungs-Methode.

wird der Versuch mit einer längeren Wartezeit  $\tau$  wiederholt. Nach Auftragen der Signalintensitäten der Einzelmessungen gegen  $\tau$  wird die Lösung der Bloch'schen Differentialgleichung (2) an die Daten angepasst.

$$M(\tau) = M_0(1 - 2e^{-\tau/T_1}) \quad (6)$$

$M(\tau)$  ist die Signalintensität der Einzelmessung und  $M_0$  die Gleichgewichtsmagnetisierung. Um Ungenauigkeiten im  $180^\circ$ -Puls zu berücksichtigen kann die Zwei in Gleichung (6) durch eine Variable ersetzt und auch mit  $\tau$  angepasst werden. Da nach jeder Messung die vollständige Relaxation abgewartet werden muss, kann es bei langen  $T_1$ -Zeitkonstanten sinnvoll sein die Sättigungs-Erholungs-Methode (*saturation recovery*, SR) zu verwenden. Dabei wird die Magnetisierung nicht invertiert sondern gesättigt, d.h. die  $z$ -Komponente der Magnetisierung ist Null. Auch hier wird nach einer variablen Wartezeit  $\tau$  und einem  $90^\circ$ -Puls ein Spektrum aufgenommen. Im Gegensatz zur Inversions-Methode wird die Pause zur vollständigen Relaxation ( $\geq 5 \cdot T_1$ ) nicht benötigt, sondern es kann gleich wieder mit der Sättigung begonnen werden. Diesem Zeitvorteil steht die Halbierung des dynamischen Bereichs gegenüber, sodass bei langen  $T_1$ -Relaxationszeitkonstanten der SR-Methode der Vorzug gegeben werden sollte. Die Zeitkonstante wird wieder durch anpassen der Funktion (6) an die experimentellen Daten ermittelt, wobei die Zwei in Gleichung (6) entweder durch eine Eins oder eine Variable ersetzt wird.

#### 4.2.2. Messung von transversaler Relaxation

Betrachtet man die Gleichungen 3 und 4 so könnte man die Relaxationszeitkonstante  $T_2$  aus der Halbwertsbreite bestimmen. Normalerweise wird jedoch die Linienbreite von  $B_0$ -Feldinhomogenitäten bestimmt, sodass dies nur bei Festkörpern möglich ist. Der störenden Einfluss der  $B_0$ -Feldinhomogenitäten lässt sich mit Messung des sog. Hahn-Echos eliminieren. Dazu wird die Gleichgewichtsmagnetisierung mit einem  $90^\circ$ -Puls in die transversale Ebene geklappt. Nach einer Wartezeit  $\tau$  ist die messbare Magnetisierung durch transversale Relaxation und durch Feldinhomogenitäten kleiner geworden. Letzterer Effekt ist zeitlich invariant und lässt sich durch einen  $180^\circ$ -Puls und Abwarten der gleichen Zeit  $\tau$  rückgängig machen (Abb. 14). Im Gegensatz zur transversalen

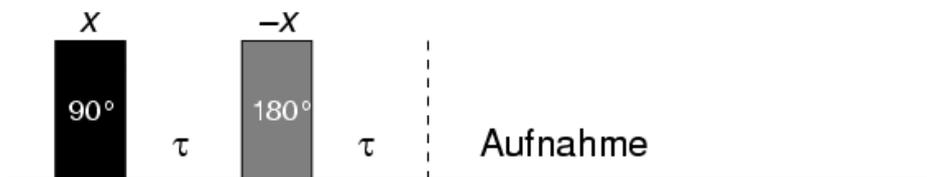


Abbildung 14: Pulsfolge für ein Hahn-Echo.

Relaxation, die ein Entropieeffekt ist, refokussieren diese Magnetisierungsanteile. Wie bei der Bestimmung der  $T_1$ -Relaxationszeitkonstanten werden bei unterschiedlichen Wartezeiten  $\tau$  Spektren aufgenommen und die  $T_2$ -Relaxationszeitkonstante durch an-

#### 4. Relaxation

passen einer Exponentialfunktion (7) an die experimentellen Daten bestimmt:

$$M(2\tau) = M_0 e^{-2\tau/T_2} \quad (7)$$

Nachteilig bei dieser Methode zur Bestimmung der  $T_2$ -Relaxationszeitkonstanten ist der Einfluss von Diffusion [29]. Sind größere  $B_0$ -Feldinhomogenitäten vorhanden, können Moleküle nach dem  $90^\circ$ -Puls auf Grund von Diffusion leicht in ein anderes effektives  $B_0$ -Feld wandern. Dies hat eine nur noch teilweise Refokussierung der Magnetisierung und eine scheinbar schnellere transversale Relaxation zur Folge. Durch die Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)-Methode wird der Einfluss der Diffusion sowie Pulsungenauigkeiten weitgehend unterdrückt und ist heute die gebräuchlichste (Abb. 15).

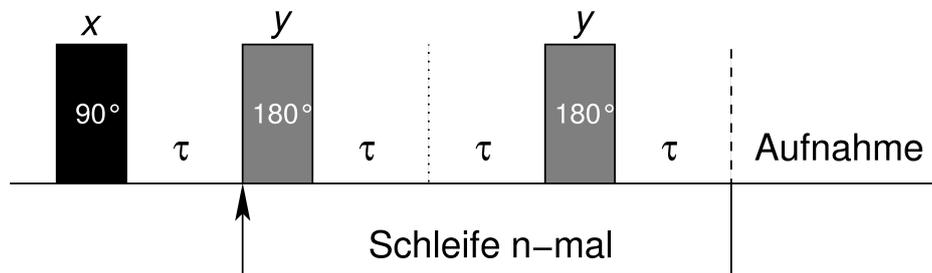


Abbildung 15: Pulsfolge für die CPMG-Methode.

#### 4.2.3. Messung von Relaxation im rotierenden Koordinatensystem

Wie in Abbildung 11 gezeigt, hängt die Relaxationsgeschwindigkeit einerseits von der spektralen Dichte und andererseits von der Präzessionsfrequenz der Kerne ab. Sind die Molekülbewegungen langsam, so wird eine Messung der longitudinalen Relaxationszeitkonstanten  $T_1$  nur wenig auf kleine Veränderungen in der Dichtefunktion reagieren, da nur ein sehr geringer Teil der Dichtefunktion die richtige Frequenz  $\omega_0$  besitzt (Fall c). Empfindlicher ist in diesem Fall die Messung der transversalen Relaxationszeitkonstanten  $T_2$ , da sie auch durch niedrige Frequenzen beeinflusst wird. Alternativ kann die Präzessionsfrequenz der Kerne durch Erniedrigung von  $B_0$  so weit gesenkt werden, dass die Amplitude der spektralen Dichte für diese Frequenz wieder einen größeren Wert aufweist und somit empfindlicher auf Änderungen reagiert. So eignen sich diese Relaxationszeitmessungen z. B. hervorragend für die Untersuchung von Alterungserscheinungen von Polymeren [30,31,32]. Da das Verhältnis von Signal zu Rauschen, üblicherweise Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) genannt, proportional zu  $B_0^{3/2}$  ist, wird normalerweise nicht  $B_0$  erniedrigt sondern die Relaxation im rotierenden Koordinatensystem unter

zu Hilfenahme eines Spinlocks mit geringer Feldstärke gemessen. Dazu wird die Magnetisierung mit einem  $90^\circ$ -Puls in die transversale Ebene geklappt. Durch Einstrahlen eines Pulses parallel zur Magnetisierung, wird die Entwicklung der chemischen Verschiebung der Magnetisierung verhindert. Die Magnetisierung wird an dieser Stelle im rotierenden Koordinatensystem durch den Puls festgehalten (*geloockt*) (Abb. 16). Dabei

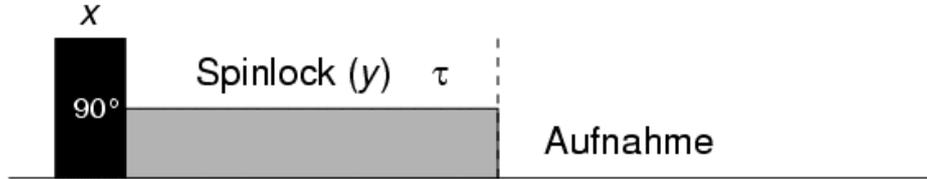


Abbildung 16: Pulsfolge für die Messung von  $T_{1\rho}$ .

relaxiert die Magnetisierung entsprechend der Stärke des  $B_1$ -Feldes des Spinlock-Pulses mit der Zeitkonstanten  $T_{1\rho}$ . Zur Bestimmung der Zeitkonstanten wird die Dauer  $\tau$  des Spinlock-Pulses variiert und Spektren von der verbliebenen Magnetisierung aufgenommen. Nach Auftragen von Signalintensität gegen die Spinlock-Dauer kann die Zeitkonstante durch anpassen einer Exponentialfunktion

$$M(\tau) = M_0 e^{-\tau/T_{1\rho}} \quad (8)$$

an die experimentellen Daten ermittelt werden. Streng genommen relaxiert die Magnetisierung nicht gegen Null sondern gegen die Gleichgewichtsmagnetisierung bei der Spinlock-Feldstärke. Das  $B_1$ -Feld des Spinlocks ist jedoch üblicherweise um den Faktor  $10^4 - 10^5$  schwächer als das  $B_0$ -Feld, sodass diese vernachlässigt werden kann. Mit dieser Methode wird die Empfindlichkeit des starken  $B_0$ -Feldes genutzt, um Relaxation bei niedrigen Feldstärken zu messen.

Während des Spinlock-Pulses haben alle Kerne einer Sorte (z. B. Protonen) annähernd die gleiche Nutationsfrequenz und erfüllen somit die homonuklearen Hartmann-Hahn-Bedingungen (HOHANA). Deshalb kommt es unter koppelnden Spins zu einem Kohärenztransfer, was bei kurzen Spinlock-Pulsen einen zusätzlichen oszillierenden Intensitätsaustausch zwischen zwei Signalen bewirkt [33].

Neben der Spinlock-Methode, bei der es bei hohen Spinlock-Feldstärken zu einer störenden Erwärmung der Probe kommen kann, gibt es noch die *field-cycling*-Methode, bei der das äußere  $B_0$ -Feld verändert wird. Bei dieser apparativ aufwendigeren Methode wird die Probe entweder mechanisch in ein anderes  $B_0$ -Feld gebracht oder das durch einen Elektromagneten erzeugte  $B_0$ -Feld selbst wird schnell verändert [34,35].

## 5. Nutationsbildgebung

Um in einem NMR-Experiment eine Ortsinformation zu bekommen müssen die einzelnen magnetischen Momente abhängig vom Ort mit einer zusätzlichen Information kodiert werden. Dazu kann die Magnetisierungen frequenz- oder phasenkodiert werden. Für die Frequenzkodierung wird wahlweise mit einem  $B_0$ -Gradienten die Präzessionsfrequenz oder mit einem  $B_1$ -Gradienten die Nutationsfrequenz beeinflusst. Wird mit einem  $B_0$ -Gradienten markiert, so steckt die Ortsinformation in einer der chemischen Verschiebung ähnlichen Frequenzverschiebung mit der Folge, dass ggf. verschiedene Substanzen nicht mehr unterschieden werden können (z.B. Fettartefakte in der Tomographie). Diese Doppeldeutigkeit besteht bei der Verwendung eines  $B_1$ -Gradienten nicht. Die chemische Verschiebung bleibt unverändert erhalten. Bei der Phasenkodierung wird durch gepulste Gradienten kurzfristig die Präzessionsbewegung ortsabhängig beeinflusst, wodurch sich die Phasenbeziehung transversaler Magnetisierungen verändert. Da der Torusdetektor vollständig aus Metall besteht, werden gepulste Gradienten gedämpft, sodass eine Phasenkodierung der Ortsinformation erschwert wird. Aus diesen Überlegungen wird der vorhandene  $B_1$ -Gradient des Torusdetektors für die Bildgebung verwendet.

Die Nutation hängt nur vom magnetogyrischen Verhältnis<sup>1</sup>  $\gamma$  und dem  $B_1$ -Feld ab. Ist das  $B_1$ -Feld wie im Torus an jeder radialen Position unterschiedlich, so trifft dies auch für die Nutationsfrequenz  $\nu_1(r)$  zu. Somit lässt sich einer Nutationsfrequenz eindeutig eine  $B_1$ -Feldstärke (Gleichung 9) und mit Gleichung 1 eine radiale Position zuordnen.

$$\nu_1(r) = \frac{-\gamma B_1(r)}{2\pi} \quad (9)$$

Zur Bestimmung der Nutationsfrequenz wird die Magnetisierung durch Variation der Pulslänge unterschiedlich weit ausgelenkt und ein Spektrum aufgenommen (Abb. 17). Ist das  $B_1$ -Feld homogen, beschreiben die Signalintensitäten der Einzelspektren eine Sinuskurve. Mit Hilfe einer Fourier-Transformation erhält man daraus die Nutationsfrequenz  $\nu_1$ . Im Falle des inhomogenen  $B_1$ -Feldes eines Torusdetektors besitzt jede radiale Position eine eigene Nutationsfrequenz. Das gleiche Experiment ergibt daher ein Interferogramm aller Nutationsfrequenzen (Abb. 18a).

Die Fourier-Transformation des Interferogramms liefert die Signalintensität in Abhängigkeit der einzelnen Nutationsfrequenzen (Abb. 18b). Mit Kenntnis des Torusfaktors  $A$  und Gleichung 1 werden die Nutationsfrequenzen in die radiale Ortsinformation umgerechnet (Abb. 18c). Soll den heute übliche Fast-Fourier-Algorithmus von Cooley

<sup>1</sup>Normalerweise wird  $\gamma$  als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet, dies entspricht jedoch nicht der IUPAC Empfehlung [36].

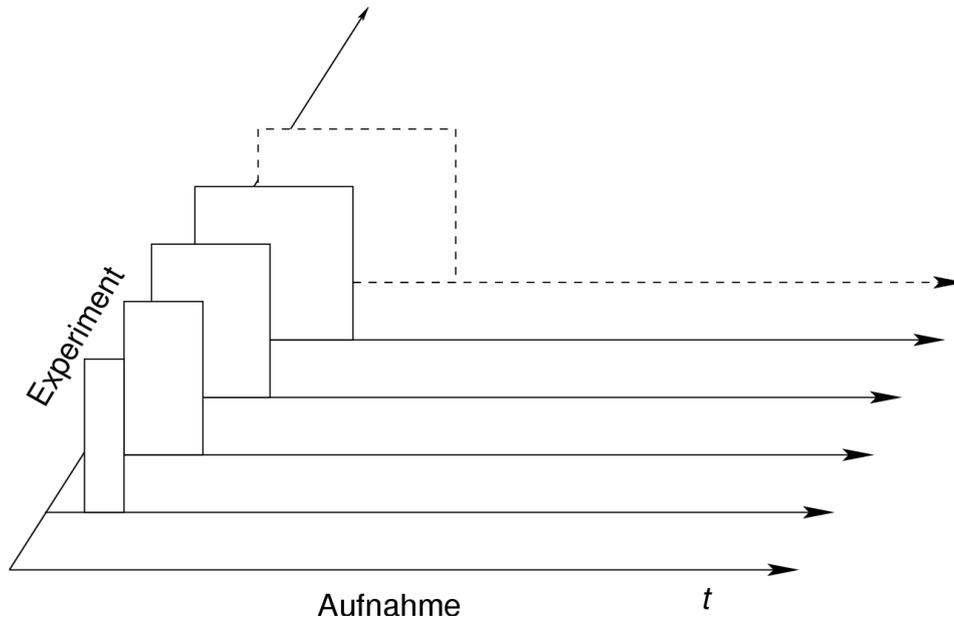


Abbildung 17: Nutationsexperiment

und Tuckey verwendet werden, so muss das Interferogramm aus  $2^n$  ( $n \in \mathbf{N}$ ) zeitlich äquidistant aufgenommenen Datenpunkten bestehen, aus denen dann  $2^n$  transformierte Datenpunkte erhalten werden. Dies bewirkt letztendlich, dass die Datenpunkte in der orts aufgelösten Darstellung radial ungleichmäßig verteilt sind und unterschiedlich große Volumenelemente repräsentieren. Wird zusätzlich das Prinzip der Reziprozität des Torusdetektors berücksichtigt, d.h. dass die Empfindlichkeit aufgrund des fallenden  $B_1$ -Feldes mit der radialen Position der Spins nach außen hin abnimmt, so ist die gemessene Intensität proportional zu  $r^2$ . Anschaulicher als das Intensitätsbild ist meist das volumenkorrigierte Bild, bei dem die Daten mit  $1/r^2$  multipliziert wurden. Die Signalintensität ist nun proportional zur Spindichte oder zur Magnetisierung. Man erhält so ein Magnetisierungsprofil (Abb. 18d).

## 5.1. Off resonance-Signale in der Nutationsbildung

In dem obigen Nutationsexperiment dient die Nutationsfrequenz der Magnetisierung um das angelegte  $B_1$ -Feld zur Ortsauflösung. Stimmt bei dem Experiment die Präzessionsfrequenz des zu untersuchenden Signals nicht mit der Transmitterfrequenz der Pulse überein, ist das Signal also *off resonance*, so existiert im rotierenden Koordinatensystem ein zusätzliches  $\Delta B_0$ -Feld. Dadurch dreht sich die Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem nicht nur um das  $B_1$ -Feld, sondern zusätzlich mit der Geschwindigkeit  $\Omega$  auch um das  $\Delta B_0$ -Feld. Das Experiment liefert demnach eine Überlagerung beider Effekte und nicht die reine Nutationsfrequenz. Das effektive  $B_{eff}$ -Feld

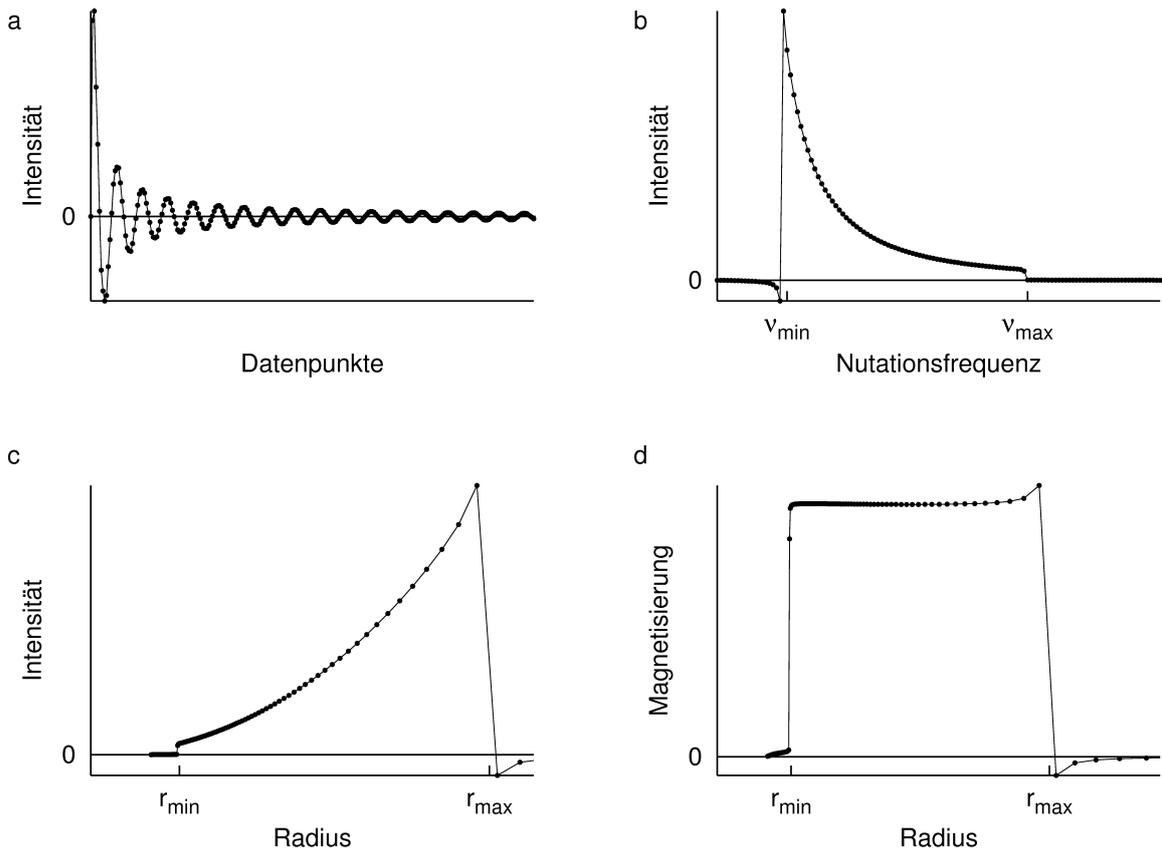


Abbildung 18: Interferogramm eines Nutationsexperiments (a), Fourier-Transformation (b), Umrechnung der Nutationsfrequenz in eine radiale Position (c), Umrechnung von Intensität in Magnetisierung. Nutationsbild (d).

ergibt sich aus der Vektoraddition von  $B_1$  und  $\Delta B_0$  (10).

$$B_{eff} = \sqrt{B_1^2 + \Delta B_0^2} \quad (10)$$

Die gemessene Nutationsfrequenz entspricht analog zu Gleichung (9)

$$\nu_1(r) = \frac{-\gamma B_{eff}(r)}{2\pi} \quad (11)$$

Weil bei der Nutationsbildung die chemische Verschiebung erhalten bleibt, kann  $\Delta B_0$  direkt aus dem Frequenzunterschied  $\Delta\nu$  zwischen Transmitterfrequenz und Signal bestimmt werden.

$$\Delta B_0 = \frac{2\pi}{\gamma} \Delta\nu \quad (12)$$

Die reine Nutationsbewegung und die Bewegung um das  $\Delta B_0$ -Feld lässt sich somit von *off resonance*-Signalen trennen. So getrennt ist eine Nutationsbildung nicht nur für *on resonance*-Signale möglich.

## 5.2. Die RIPT-Sequenz

Bei der von Dr. Trautner optimierten RIPT-Pulsfolge, die 1988 von K. R. Metz [37,38] und 1990 auch von D. Canet [39] beschrieben wurde, werden keine kompletten Spektren aufgenommen, sondern nur noch einzelne Datenpunkte (AQ), denen ein einzelner Puls mit konstanter Pulsdauer folgt. Im Idealfall repräsentiert der einzelne Daten-

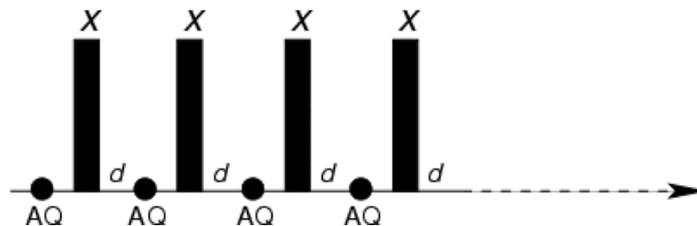


Abbildung 19: RIPT-Pulsfolge

punkt das Integral über alle Magnetisierungen in der Probe. Ausgehend von einer Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht und Aufnahme des ersten Datenpunktes, der einen Wert nahe Null besitzt, wird die Magnetisierung durch den ersten Puls der RIPT-Sequenz ausgelenkt und der zweite Datenpunkt aufgenommen. Die benötigten Schaltzeiten ( $d$ ) und die Aufnahme des Datenpunktes dauern im Gegensatz zur Aufnahme eines kompletten Spektrums nur wenige Mikrosekunden. Eine Relaxation der Magnetisierung findet in dieser kurzen Zeit quasi nicht statt. Die Magnetisierung wird ausgehend von der letzten Position einfach durch einen kurzen Puls etwas weiter

## 5. Nutationsbildgebung

ausgelenkt anstatt wie bei den Einzelspektren eine vollständige Relaxation abzuwarten und die Magnetisierung von Beginn an durch einen längeren Puls neu zu präparieren. Der dritte Datenpunkt entspricht also dem Integral über alle  $y$ -Magnetisierungsanteile nach einem Einzelpuls mit der doppelten Pulslänge.

Im Gegensatz zu dem Nutationsexperiment aus Einzelspektren (Abb. 17) kann das komplette Nutationsinterferogramm in einem *scan* gemessen werden. Somit fällt die Wartezeit ( $\geq 5 \cdot T_1$ ) zur vollständigen Relaxation der Magnetisierung nach der Aufnahme jedes Spektrums weg. Bedenkt man, dass für eine hohe Ortsauflösung Interferogramme mit bis zu 1024 Datenpunkten benötigt werden, so ist der Zeitgewinn enorm. Die Messzeit reduziert sich von Stunden oder Tagen auf einen Bruchteil einer Sekunde, oder wenn eine Akkumulation erforderlich ist, auf Minuten (Die Aufnahme von Abb. 43 mit 128 Spektren dauerte  $1,5 \text{ h} = 5400 \text{ s}$ , eine RIPT-Aufnahme bräuchte  $0,00128 \text{ s}$  und ist somit um den Faktor  $4 \cdot 10^6$  schneller). Da bei der Aufnahme eines einzelnen Datenpunktes die Information der chemischen Verschiebung verloren geht, können mit dieser Methode nur noch einzelne Signale und am besten *on resonance* vermessen werden.

Ist das Signal sehr breit, wie z. B. das Festkörpersignal eines Treibladungskorns, so wird das Nutationsbild durch *off resonance*-Effekte (s. Kapitel 5.1) auf die selbe Art gestört als wenn mehrere Signale vorhanden wären (Abb. 20). Alle *off resonance*-Signalanteile haben eine höhere Nutationsfrequenz und verursachen den Profilanstieg hin zum Innenleiter, sowie Signale die scheinbar im Innenleiter lokalisiert sind. Bei solch breiten Signalen kann die Bildgebung nur noch über die Aufnahme von Einzelspektren erfolgen. Bei der Auswertung wird nur die *on resonance*-Frequenz berücksichtigt und man erhält ein gut aufgelöstes Nutationsbild des nicht ganz planen Treibladungskorns (Abb. 21).

Gilt das Interesse nur der Morphologie eines Treibladungskorns und nicht z. B. dessen Relaxationszeitkonstanten so kann durch Zusatz einer Flüssigkeit mit einer langen  $T_2$ -Relaxationszeitkonstanten die Messung beschleunigt werden. Dabei wird nicht das Signal des Treibladungskorns sondern das Flüssigkeitssignal mit der schnellen RIPT-Pulsfolge vermessen. Für eine solche Messung wird die Pause vor der Aufnahme eines Datenpunktes verlängert, sodass die breiten Festkörpersignale der Treibladung weitgehend relaxiert sind. Mit dem Austausch des sehr schnell relaxierenden Signals der Treibladung, welches die Aufnahmedauer bei der direkten Detektion sehr stark limitiert, durch das deutlich langsamer relaxierende Flüssigkeitssignal lassen sich mit dieser  $T_2$ -gewichteten Aufnahmetechnik Bilder in kürzerer Zeit und meist auch mit höherer Auflösung erzielen. Zum Vergleich zeigt Abb. 22 die direkte Aufnahme eines Treibladungskorns mit einem Innenlochdurchmesser von 0,7 mm, sechs Löchern bei der

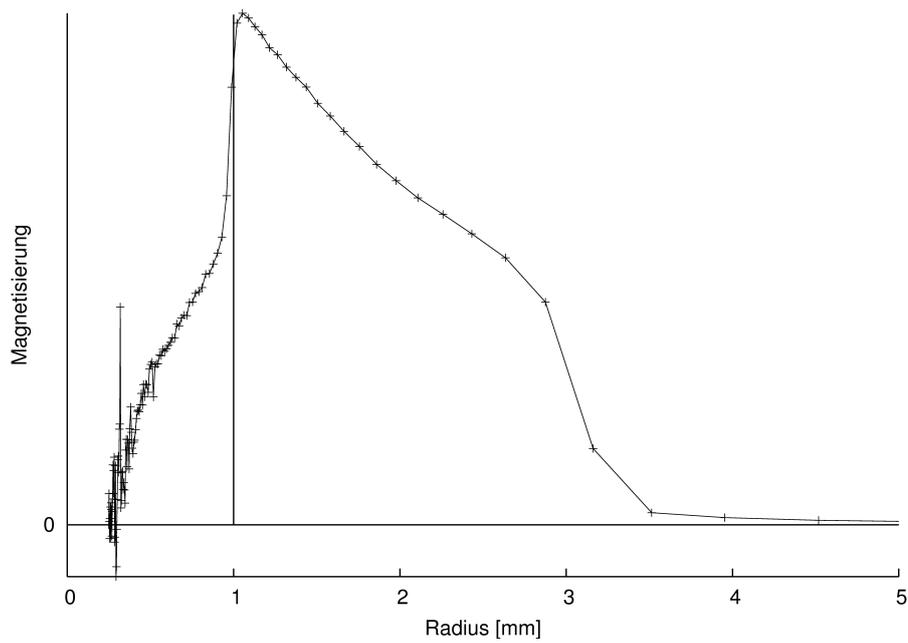


Abbildung 20: Nutationsbild eines Treibladungskorns mit einer Linienbreite von 7 kHz. Innerer Lochdurchmesser 1 mm, Außendurchmesser ca. 3 mm. Aufgenommen mit der RIPT-Sequenz.

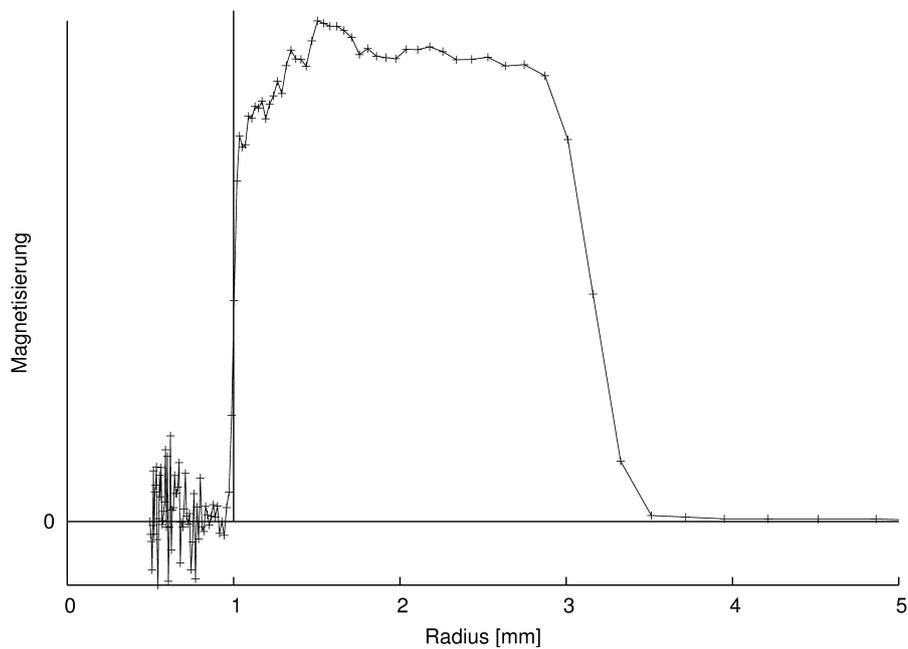


Abbildung 21: Nutationsbild des selben Treibladungskorns aus Abb. 20. Aufgenommen über Einzelspektren.

## 5. Nutationsbildgebung

radialen Position von 1,6 mm und zwölf Löchern bei 3,1 mm. Trotz der Aufnahme von

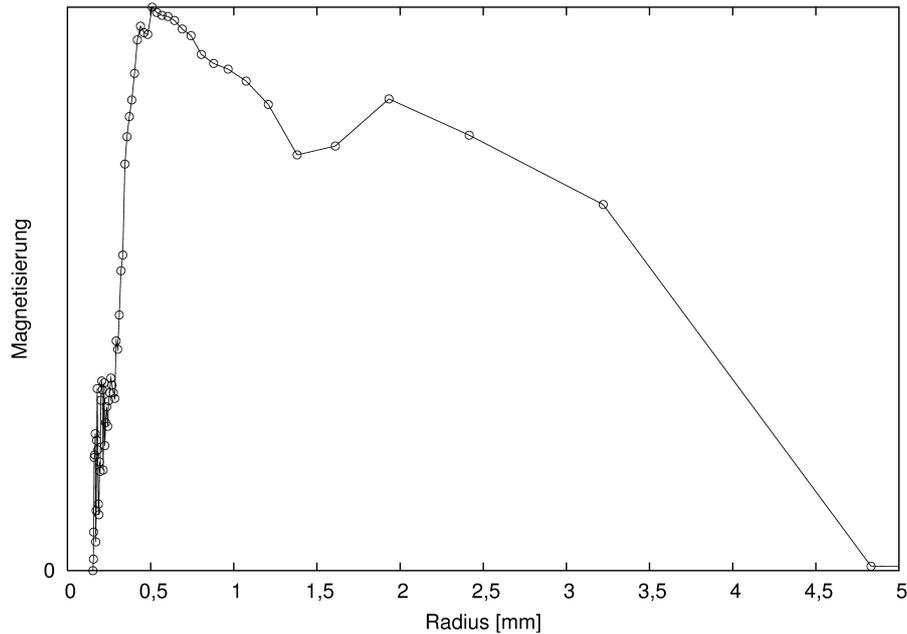


Abbildung 22: Nutationsbild eines anderen Treibladungskorns mittels Einzelspektren.

Einzelspektren ist das Profil nicht wie erwartet horizontal, sondern fällt auf Grund von Relaxation während der Aufnahmesequenz nach außen hin ab. Diese schnelle Nutationsrelaxation, die nach Torrey [40] die Zeitkonstante  $T_{2\rho} = 2(1/T_1 + 1/T_2)^{-1}$  besitzt, verhindert auch eine bessere Auflösung. Für die inverse Messung wird eine Flüssigkeit zugegeben, die das Treibladungskorn nicht verändert, z. B. durch quellen. In diesem Fall wurde eine Wasser / Tensid Mischung zugegeben und der Torus zur Beseitigung etwaiger Luftblasen im Innern des Korns für kurze Zeit in ein Ultraschallbad gehalten. Die RIPT-Aufnahme des Wassersignals wird bei kurzer Wartezeit  $d$  durch das *off resonance*-Signal der Treibladung gestört (Abb. 23), was sich in einem starken Signalanstieg in der Nähe des Innenleiters bemerkbar macht. Trotzdem sind erstmals beide radialen Löcherpositionen erkennbar. Wird die Wartezeit  $d$  nach einem Puls und vor der Aufnahme des Datenpunktes auf  $50 \mu\text{s}$  erhöht verschwindet die Störung fast vollständig. Der leichte Unterschied von ca. 0,1 mm in der radialen Position zwischen beiden Aufnahmen ist auf die Torusfaktor-Berechnung zurückzuführen, die von einem homogen gefüllten Torus ausgeht. Durch die ungleiche Verteilung des Wassers und zusätzliche *off resonance*-Signale bei der einen Messung kommt es zu Ungenauigkeiten beim Torusfaktor  $A$  und dadurch auch in der radialen Position. Man erkennt außen die maximale Magnetisierung vom vollständig mit Wasser gefüllten Hohlraum zwischen Treibladung und Torusinnenwand. Durch die Treibladung, die nicht die komplette Torushöhe ausfüllt, wird das Wasser weiter innen teilweise verdrängt was sich in einer

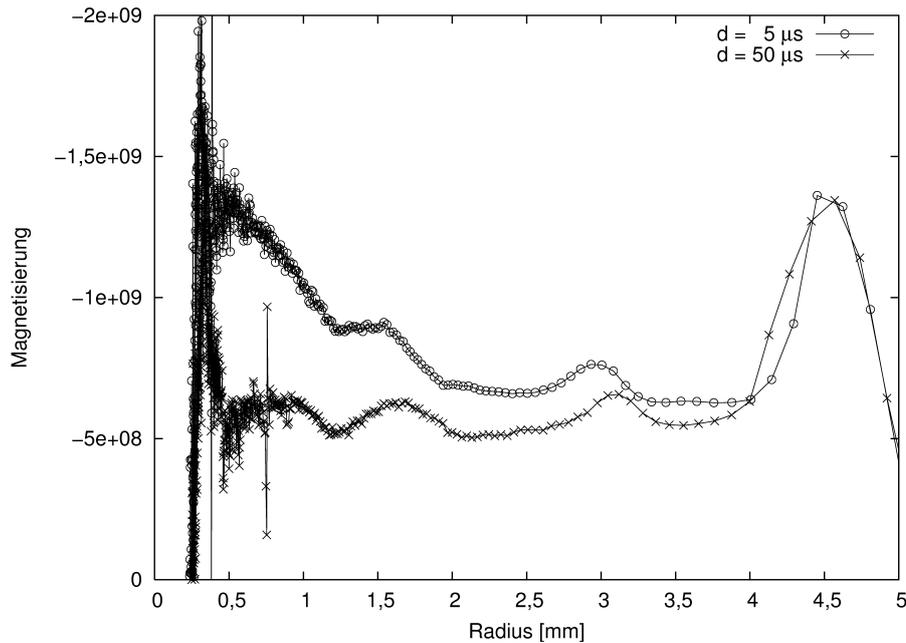


Abbildung 23: Inverses Nutationsbild des Treibladungskorns aus Abb. 22 durch Zusatz einer Wasser/Tensid Mischung mittels RIPT.  $d$  ist die Wartezeit vor der Aufnahme eines Datenpunktes, dessen Erhöhung zu einer  $T_2$ -gewichteten Aufnahme führt und so die Störung durch das Festkörpersignal reduziert.

verminderten Intensität bemerkbar macht. An den radialen Stellen, wo sich zusätzliches Wasser in Löchern befindet, ist eine höhere Magnetisierung messbar. Aus dem Verhältnis dieser zusätzlichen Magnetisierung zur Magnetisierung des reinen Wassers außen und der radialen Position lässt sich die Kreisstrecke berechnen, die das zusätzliche Wasser beinhaltet. Somit ergibt sich für die Löcher an beiden radialen Positionen ein Durchmesser von  $0,2 \text{ mm} \pm 5 \%$ , welcher mit lichtmikroskopischen Untersuchungen gut übereinstimmt.

### 5.3. Magnetisierungsgitter

Liegt die Magnetisierung vor der Aufnahme eines Nutationsbildes im thermischen Gleichgewicht vor (Abb. 1), so spiegelt das Bild diese Magnetisierungsverteilung abhängig von der radialen Position wieder. Durch einen vorherigen Präparationspuls lässt sich die Magnetisierung gezielt beeinflussen und bedingt durch den  $B_1$ -Feldgradienten helixartig aufwickeln (Abb. 2). Mit Hilfe der Nutationsbildgebung kann anschließend die longitudinale oder die transversale Komponente der Magnetisierungen ortsabhängig bestimmen werden. Diese Abbildung wird als Magnetisierungsgitter bezeichnet. Wird zwischen der Präparation der Magnetisierungshelix und der Aufnahme eine ge-

## 5. Nutationsbildgebung

wisse Evolutionszeit abgewartet, so kann die Form der Helix durch dynamische Prozesse wie Diffusion oder Relaxation verändert werden.

Für die Trennung der longitudinalen und der transversalen Komponente wird eine Quadraturdetektion in der  $zy$ -Ebene benötigt. Dies wird durch zwei Einzelaufnahmen, bei denen die Pulsphasen von Präparation und Aufnahme verändert werden, erreicht. Bei der ersten Aufnahme haben Präparations- und Detektionspulse eine um  $180^\circ$  verschobene Phase (Abb. 24a). Dabei wird während der Detektion die präparierte Helix zuerst abgewickelt und in Gegenrichtung wieder aufgewickelt. Man erhält ein Nutationsecho. Bei der zweiten Aufnahme sind die Phasen gleich, die Helix wird bei der Detektion weiter aufgewickelt (Abb. 24b). Durch Addition beider Aufnahmen werden die reinen  $M_z$ -Komponenten der Magnetisierungen erhalten, durch Subtraktion die reinen  $M_y$ -Komponenten.

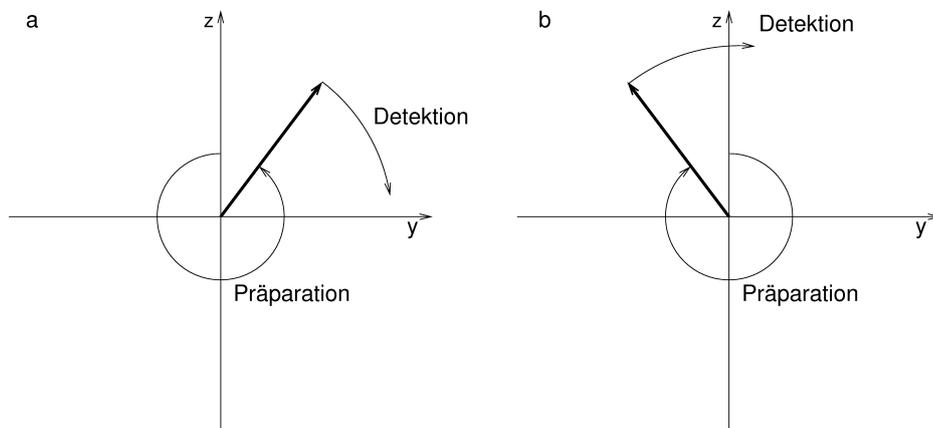


Abbildung 24: Phasenzyklus für eine Quadraturdetektion einer Magnetisierung in der  $yz$ -Ebene. Die Detektorphase ist in beiden Fällen  $+y$ . Präparations- und Detektionspulsphase sind entgegengesetzt; die gemessene Signalintensität  $I(\omega_1 t_p)$  setzt sich aus  $I(\omega_1 t_p) = M_z * \sin \omega_1 t_p + M_y * \cos \omega_1 t_p$  zusammen (a), Präparations- und Detektionspulsphase sind gleich;  $I(\omega_1 t_p) = M_z * \sin \omega_1 t_p - M_y * \cos \omega_1 t_p$  (b).  $\omega_1$  Nutationsgeschwindigkeit,  $t_p$  Pulsdauer,  $M_y, M_z$  Magnetisierungskomponente.

Die Enge des Magnetisierungsgitters wird durch die Stärke und Dauer des Präparationspulses bestimmt. Aus dem Abtasttheorem ergibt sich daraus zwangsläufig die Mindestanzahl an Datenpunkten, die für eine vollständige Erfassung aller Gitterfrequenzen aufgenommen werden müssen. Das Nyquist-Theorem besagt, dass mindestens zwei Datenpunkte pro Schwingung nötig sind. Ist die Phasenlage der Schwingung bekannt und liegen die Datenpunkte nicht auf den Nullstellen der Schwingung, so reichen genau zwei Datenpunkte pro Schwingung aus um die Periodizität zu erfassen. Für die Bestimmung der Amplitude müssen zudem die beiden Datenpunkte genau auf den beiden Extrema liegen. Für die Aufnahme von Magnetisierungsgittern mittels

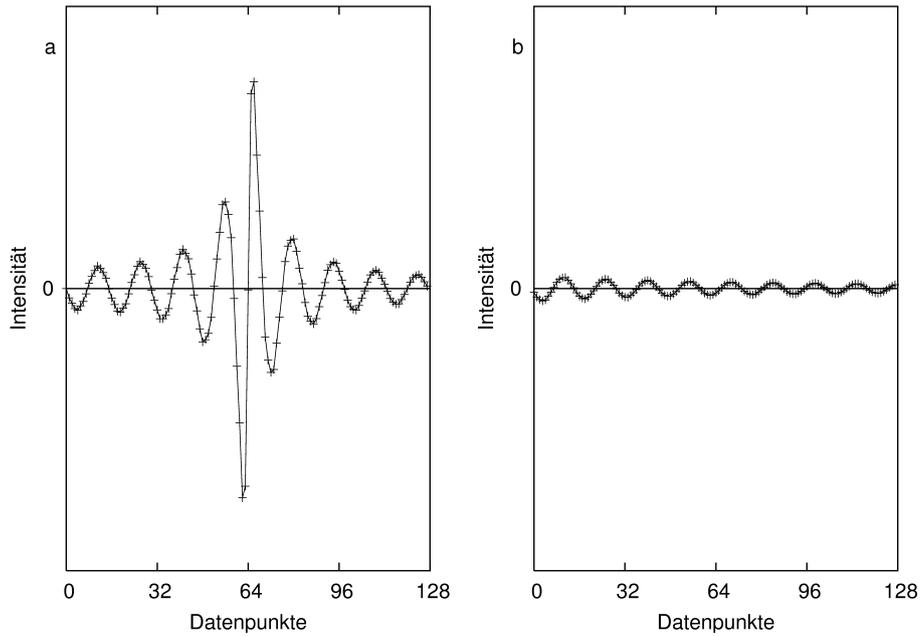


Abbildung 25: Interferogramme beider *scans* für die Aufnahme eines  $z$ -Magnetisierungsgitters. 1. *scan* Nutationsecho (a), 2. *scan* (b).

der RIPT-Sequenz wird der Präparationspuls in Einzelpulse zerlegt, die die gleiche Länge und Leistung wie die späteren Detektionspulse besitzen. In früheren Experimenten hat sich gezeigt, dass ein langer Puls nicht die gleiche Energie überträgt wie einer, der in kurze Einzelpulse zerlegt wurde. Durch die Zerlegung überträgt jeder Puls die gleiche Energie und es können gezielt  $z$ -Magnetisierungsgitter erzeugt werden die das Nyquist-Theorem gerade noch erfüllen. Dafür müssen nur genau doppelt so viele Pulse bei der Detektion verwendet werden wie bei der Präparation (Abb. 25). Die zuvor mit 64 Pulsen präparierte Helix wird mit den ersten 64 Pulsen des ersten *scans* abgewickelt und mit weiteren 64 Pulsen in Gegenrichtung wieder aufgewickelt. Der zweite *scan* dreht die präparierte Helix weiter auf. Da zu Beginn des Experiments nur  $z$ -Magnetisierung vorhanden war (thermisches Gleichgewicht vorausgesetzt), ist die Phasenlage der einzelnen Nutationskurven bekannt. Zudem liegen die Datenpunkte genau auf den Extrema, sodass genau zwei Datenpunkte pro Schwingung ausreichen. Man erhält die Abbildung der reinen  $z$ -Magnetisierungskomponenten der Helix, bei denen die Datenpunkte nur auf den Extrema liegen (Nyquistgitter)(Abb. 26).

Sollen  $y$ -Magnetisierungsgitter erzeugt werden, so reicht es nicht, nur die Verarbeitung der beiden Einzelmessungen zu ändern (Subtraktion statt Addition). Die Datenpunkte, die zuvor auf den Extrema des  $z$ -Magnetisierungsgitters lagen, liegen nun auf den Nullstellen des  $y$ -Magnetisierungsgitters und erfüllen somit nicht die Voraussetzungen für die Aufnahme einer Schwingung mit genau zwei Datenpunkten. Für

## 5. Nutationsbildgebung

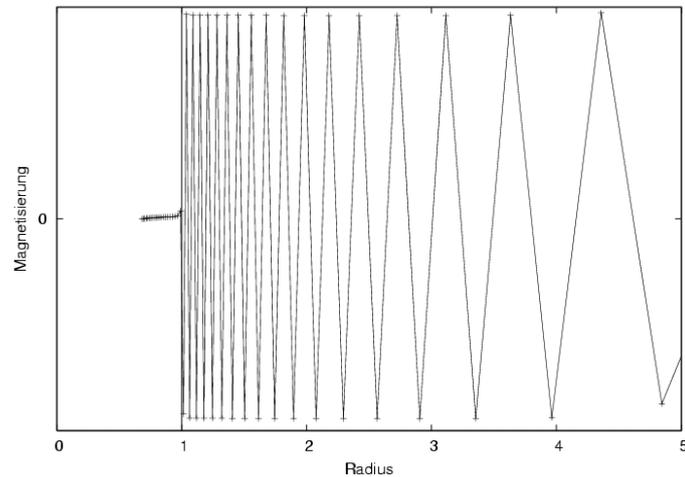


Abbildung 26:  $z$ -Magnetisierungsgitter berechnet aus den zwei Einzelaufnahmen aus Abbildung 25.

die Aufnahme von Datenpunkten abseits der Nullstellen müssen nun viermal so viele Detektionspulse wie Präparationspulse verwendet werden (Die Verdopplung ergibt sich aus den Bedingungen für den Fast-Fourier-Algorithmus). Dadurch liegt die Hälfte der Datenpunkte auf den Nullstellen, die andere Hälfte auf den Extrema der  $y$ -Magnetisierung (s. z. B. Abb. 34).

Alternativ kann vor den Präparationspulsen einen speziell für Torusdetektoren entwickelter, zusammengesetzter  $90^\circ$ -Puls [41] anwendet und anschließend nur noch doppelt so viele Detektionspulse verwendet werden. Leichte Mängel des zusammengesetzten  $90^\circ$ -Pulses verhindern jedoch noch den Einsatz bei einer  $T_2$ -Messung, da die benötigte Präzision nicht erreicht wird. Selbstverständlich können die Magnetisierungsgitter mit einer höheren Digitalisierungsrate aufgenommen werden, dies führt aber nicht zu einem Informationsgewinn.

### 5.4. Programmierung der Pulssequenzen

Die Umsetzung der RIPT-Methode in ein Pulsprogramm erfordert einige Tricks und ist abhängig von der verwendeten Spektrometer-Hardware.

#### 5.4.1. Bruker Avance DRX 200 Spektrometer

Die DRX-Modellreihe der Firma Bruker ist für Hochauflösung ausgelegt und gestattet es nicht, sehr schnell zwischen Puls und Aufnahme hin und her zu schalten. Dieses Manko kann durch die Verwendung von zwei phasenstarr miteinander verbundenen Kanälen (FCU) umgangen werden. Der erste Kanal ist für die Aufnahme der Datenpunkte zuständig, der zweite für die Übertragung der Pulse. Nach der Initialisierung

der beiden Kanäle wird der Empfänger auf die Phase ph31 gesetzt und geöffnet.

```
; "/u/exp/stan/nmr/lists/pp/zz_image"
; Pulsprogramm fuer Nutationsbildgebung mit RIPT

define pulse px;

"px=1u"                ; dwell-pulse, "Puls" zum Aufnehmen eines
                        ; Datenpunktes

1 ze                   ; Alle Zähler auf Null setzten

start, d1              ; Relaxations-Wartezeit

    100u pl1:f1        ; "power level" PL1 fuer Kanal F1 einstellen
    100u pl2:f2        ; "power level" PL2 fuer Kanal F2 einstellen
    100u reset:f2 reset:f1 ; Kanäle F1 und F2 initialisieren

de1
de2 adc ph31 syrec
```

Eine Quadraturdetektion in der  $xy$ -Ebene ist bei einem Nutationsexperiment von einem *on resonance*-Signal nicht sinnvoll. Deshalb wird der Aufnahmemodus auf Einkanal-detektion „qf-mode“ gestellt und der Empfänger um die zusätzliche Phase ph30 plus einer Phasenkorrektur PHCOR30 so gedreht, dass die Magnetisierung durch die Pulse genau an die Phase des Empfängers angepasst wird. Die zusätzliche Phasenkorrektur ist nötig, da die beiden Kanäle zwar phasenstarr miteinander verbunden sind, aber die Phasenbeziehung untereinander variieren kann (Abb. 27). Mit der Phasenkorrektur werden die beiden Koordinatensysteme zur Deckung gebracht. Das Signal des zweiten Kanals bei einer Quadraturdetektion wäre nun Null. Anschließend wird die Pulsphase der zweiten FCU (:f2) auf die Phase ph1 eingestellt. Das Einstellen der Phase dauert mindestens 3  $\mu$ s. Um den schon offenen Empfänger zu schützen, wird er durch ein elektronisches Gatter blockiert (:e) (*blanking*).

```
de ph30:r
(3u ph1):f2 :e
```

Nun folgt die RIPT-Sequenz in Form einer Schleife. Zuerst wird die Zeit d3 gewartet, in der die Vorbereitung läuft, um anschließend einen Datenpunkt aufzunehmen.

## 5. Nutationsbildgebung

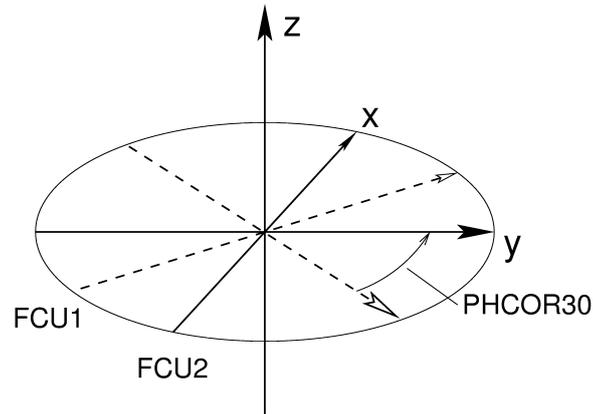


Abbildung 27: Koordinatensysteme der beiden FCU-Kanäle. Puls und Detektionskanal besitzen während der Pulsfolge eine feste Winkelbeziehung zueinander, der Winkel kann jedoch abhängig von den Aufnahmeparametern (z. B. *receiver gain*) variieren.

Die Dauer von  $d3$  hängt stark von den verwendeten Filtern ab. Ein Digitalfilter liefert zuerst nur Nullen und scheidet somit aus. Die Reaktionszeit des Analogfilters ist von der spektralen Weite abhängig. Die maximal mögliche Weite wird durch Eingabe von „1M“ erzielt, wodurch die Wartezeit inklusive Aufheben des Gatters auf  $4 \mu\text{s}$  reduziert wird. Nach der Aufnahme eines Datenpunktes folgt eine Schaltpause, um das Gatter zu schließen und den Puls vorzubereiten. Wird die Pulsphase nicht vor der Schleife sondern bei jedem Puls erneut gesetzt, so muss die Schaltpause mindestens  $3 \mu\text{s}$  betragen. Nach dem Puls wird die Schleife insgesamt  $td$ -mal durchlaufen und das Interferogramm auf der Festplatte gespeichert.

```

ifg,      d3
          px:x          ; einen Datenpunkt aufnehmen
          1u:e
          p1:f2 :e      ; RIPT-Puls
lo to ifg times td

10u
rcyc=start

2s wr #0          ; speichern
exit

; ----- Phasenprogramm fuer Bilder

```

```

ph1 = 0 2 1 3 ; Phase fuer RIPT-Pulse
ph30 = 0 2 1 3 ; Receiver-Phase
ph31 = 0

```

#### 5.4.2. Bruker Avance DMX 400 Spektrometer am WIWEB

Alle Treibladungsuntersuchungen wurden am WIWEB mit diesem Gerät durchgeführt. Bei der DMX-Modellreihe handelt es sich um ein Festkörperspektrometer, was zusätzlich auch zur Hochauflösung verwendet werden kann. Im Gegensatz zum DRX-Modell sind die FCUs nicht phasenstarr miteinander verbunden, d. h. die auf dem DRX-Modell entwickelten Pulsprogramme können nicht unverändert übernommen werden. Die Schaltzeiten sind bei diesem Modell jedoch so kurz, dass die Pulsfolge mit nur einer FCU realisiert werden kann. Die Initialisierung ist analog der DRX-Version. Die Aufnahme erfolgt mit einem Analogfilter mit maximaler spektraler Weite und nur einem Empfangskanal (qf-mode).

```

; "/u/exp/stan/nmr/lists/pp/zz_image"
; Pulsprogramm fuer Nutationsbildgebung mit RIPT"

define pulse px;

"px=1u"                ; dwell-pulse, "Puls" zum Aufnehmen eines
                        ; Datenpunktes

1 ze

start, d1              ; Relaxations-Wartezeit

100u pl1:f1           ; "power level" PL1 fuer Kanal F1 einstellen
100u reset:f1         ; Kanal F1 initialisieren

de1
de2 adc ph31

```

Da nur noch eine FCU zu Verfügung steht, muss die Empfänger- und die Pulsphase in der Schleife jedesmal neu gesetzt werden. Werden  $^1\text{H}$ -Kerne gemessen, kann die Pause nach Aufnahme des Datenpunktes auf 1  $\mu\text{s}$  reduziert werden. Zusätzlich muss zwischen

## 5. Nutationsbildgebung

dem Puls und dem Setzen der Empfängerphase eine Pause von 3  $\mu\text{s}$  gewartet werden, eine Erhöhung von  $d3$  reicht nicht aus. Um den Offset des Empfangskanals durch mehrere *scans* zu eliminieren, muss hier  $\text{ph31}$  verändert werden. Bei einer Variation von  $\text{ph30}$  bei konstanter  $\text{ph31}$  addiert sich der Offset bei jedem *scan*.

```
ifg,    d3:f1 ph30:r
        px:x                ; einen Datenpunkt aufnehmen
        3u:e
        (p1 ph1):e         ; RIPT-Puls
        3u:e

lo to ifg times td

10u
rcyc=start

2s wr #0                ; speichern
exit

; ----- Phasenprogramm fuer Bilder

ph1 = 0 2 1 3; Phase fuer RIPT-Pulse
ph31 = 0 2 1 3; Receiver-Phase
ph30 = 0
```

### 5.5. Torusfaktor Berechnung

Für die Umrechnung der gemessenen Nutationsfrequenzen in eine radiale Position nach Gleichung (9) und (1) bedarf es der genauen Kenntnis des Torusfaktors  $A$  [42, 43]. Der Torusfaktor als Maß für die  $B_1$ -Gradientenstärke hängt von der verwendeten Pulsleistung und von der elektronischen Güte des Probenkopfes ab. Letztere wird stark durch die physikalischen Stoffeigenschaften der zu untersuchenden Probe und von den Versuchsbedingungen wie Temperatur und Druck beeinflusst. Daher ist der Torusfaktor keine Gerätekonstante und sollte bei jedem Versuch erneut bestimmt werden. Wie in Abb. 23 gesehen hängt die Genauigkeit der Ortsauflösung entscheidend davon ab. Zur Bestimmung wird die Aufnahme eines Nutationsbildes ausgehend vom thermischen Gleichgewicht in einem selbst geschriebenen C++ Programm [19] simuliert und mit einem gemessenen Bild verglichen. Durch Minimierung der Summe der Fehlerquadrate zwischen Experiment und Simulation mit verschiedenen Torusfaktoren wird

dieser letztlich bestimmt. Für die Simulation wird von einem homogen gefüllten Torusdetektor ausgegangen, in der die Magnetisierungen der Probe entsprechend ihrer radialen Position unterschiedlich stark durch einen Puls ausgelenkt werden. Für jede radiale Position wird in der Simulation von einer sinusförmigen Nutationsbewegung ausgegangen. Das gemessene Signal entspricht dem Integral der  $y$ -Komponenten aller Magnetisierungen über den kompletten radialen Bereich.

## 6. Messung von Relaxationszeiten im Torus

### 6.1. Messung von longitudinaler Relaxation

Für die Messung von longitudinaler Relaxation in einem Torusdetektor können die gleichen Messmethoden wie im homogenen  $B_1$ -Feld verwendet werden. Die Magnetisierung kann ausgehend vom thermischen Gleichgewicht durch einen zusammengesetzten  $180^\circ$ -Puls ( $(\beta)_0^\circ(2\beta)_{120^\circ}(2\beta)_{180^\circ}(2\beta)_{210^\circ}(4\beta)_{225^\circ}(2\beta)_{210^\circ}(2\beta)_{180^\circ}(2\beta)_{120^\circ}(\beta)_0^\circ$ ) invertiert werden [41]. Nach einer variablen Wartezeit  $\tau$  und einem weiteren Puls (Detektionspuls) wird ein Spektrum aufgenommen. Wird für den Detektionspuls ein zusammengesetzter  $90^\circ$  Puls ( $\beta_0^\circ(2\beta)_{120^\circ}(2\beta)_{180^\circ}(2\beta)_{210^\circ}(2\beta)_{225^\circ}$ ) verwendet, entspricht dies der IR-Methode für das homogene  $B_1$ -Feld. Die Auswertung erfolgt wie im homogenen  $B_1$ -Feld.

Genauso kann auch die Sättigungs-Erholungs-Methode (SR) im Torus verwendet werden.

Neben der Relaxationszeitmessung gemittelt über das ganze Probenvolumen (*bulk*) besteht im Torusdetektor die Möglichkeit, diese radial orts aufgelöst durchzuführen. Dazu wird der Detektionspuls durch die Aufnahmesequenz für ein Nutationsbild ersetzt (Abb. 28).

Hat das Spektrum der zu untersuchenden Substanz mehrere Linien, so verbieten die *off resonance*-Signale, wie auch schon in Kapitel 5.2, die einfache Verwendung der schnellen RIPT-Pulsfolge. Dieses Manko kann unter bestimmten Voraussetzungen durch ein Experiment mit selektiver Sättigung des gewünschten Signals umgangen werden [19].

#### 6.1.1. $T_1$ -Relaxationszeitmessung an Treibladungen

Für die Untersuchung von Treibladungen werden je nach Größe ein bis zwei Treibladungskörner mit deren Mittelloch über den Innenleiter geschoben. Das  $^1\text{H}$ -Spektrum der Treibladungen setzt sich aus einem sehr breiten ( $>100$  kHz) Festkörpersignal und

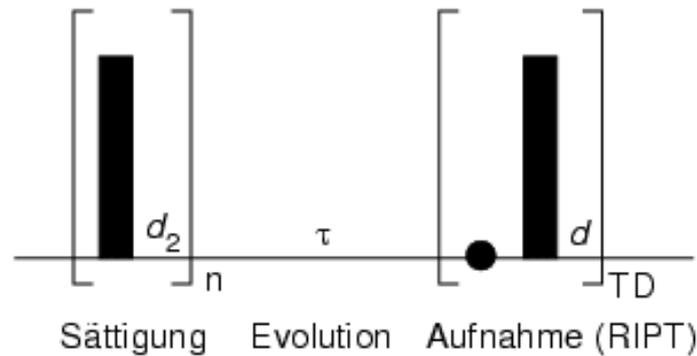


Abbildung 28: Bildgebende SR-Pulsfolge. Nach der Sättigung mittels einer Reihe von Einzelpulsen (*pulse burst*) und teilweiser Relaxation in der Zeit  $\tau$  wird ein Nutationsbild der relaxierten  $z$ -Magnetisierung mit der RIPT-Pulsfolge aufgenommen.

einem oder mehreren breiten Signalen (ca. 1–7 kHz) von weiteren Bestandteilen zusammen.

Für die orts aufgelöste  $T_1$ -Messung an einer bestimmten Treibladung werden mit der Sättigungs-Erholungsmethode und der RIPT-Pulsfolge für verschiedene Wartezeiten Nutationsbilder aufgenommen (Abb. 29). Aus den Bildern lässt sich für jede radiale Position eine eigene  $T_1$ -Relaxationszeitkonstante bestimmen. Wird bei einer homogenen Probe eine gleichbleibende Relaxationszeitkonstante erwartet, so ist auch die Bildung des Mittelwertes und dessen Standardabweichung sinnvoll (Abb. 30). Entgegen den Erwartungen für eine homogene Probe sind die  $T_1$ -Zeiten nicht gleich und der Fehler des Mittelwertes ist deutlich größer als die einzelnen Fehler der  $T_1$ -Berechnungen. Dies weist auf einen systematischen Fehler in der Messung hin. Auch hier ergeben sich wieder Probleme aus der breiten Linienform und dem *off resonance*-Effekt, den man in den schiefen Magnetisierungsprofilen nach vollständiger Relaxation erkennt. Wird die gleiche Probe chemisch selektiv via Einzelspektren an Stelle der RIPT-Sequenz vermessen, ergibt sich folgendes Bild (Abb. 31). Die  $T_1$ -Relaxationszeitkonstanten sind nun an allen radialen Positionen ähnlich und der Fehler des Mittelwertes ist in etwa gleich den Fehlern der einzelnen  $T_1$ -Berechnungen.

## 6.2. Messung von transversaler Relaxation

Im Gegensatz zur Bestimmung der longitudinalen Relaxation können die Messmethoden für die transversale Relaxation im homogenen  $B_1$ -Feld nicht mehr so einfach für das inhomogene  $B_1$ -Feld in einem Torusdetektor umgesetzt werden. Zwar gibt es einen recht guten zusammengesetzten  $90^\circ$ -Puls, der die Magnetisierung aus dem thermischen Gleichgewicht in die transversale Ebene klappt, jedoch anschließend keinen *in*

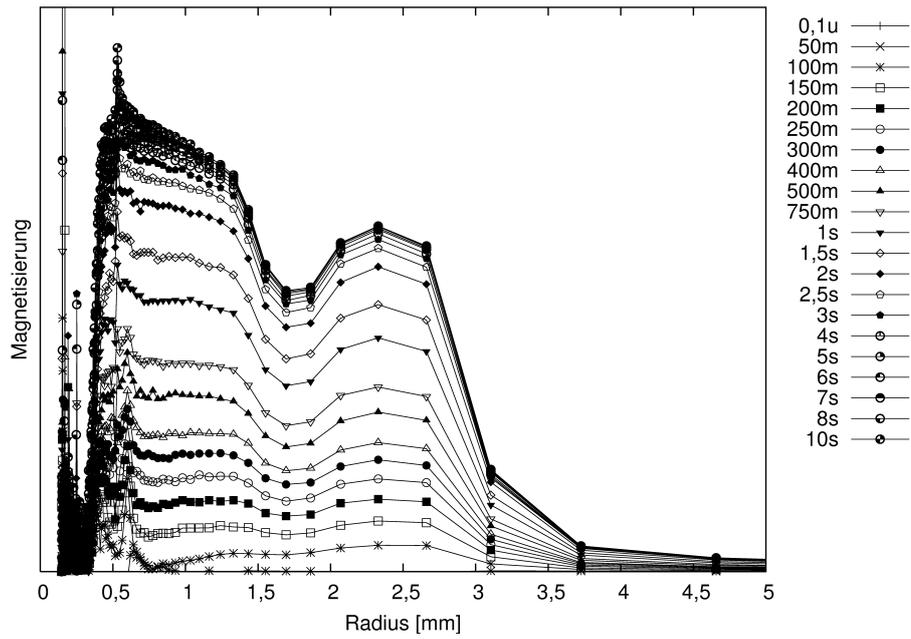


Abbildung 29:  $T_1$ -Messung an einem Treibladungskorn (mit zusätzlichen Löchern bei 1,7 mm) mittels der Sättigungs-Erholungs-Methode und der RIPT-Sequenz. Dargestellt sind die nach einer Sättigung und unterschiedlicher Wartezeit relaxierte Magnetisierung.

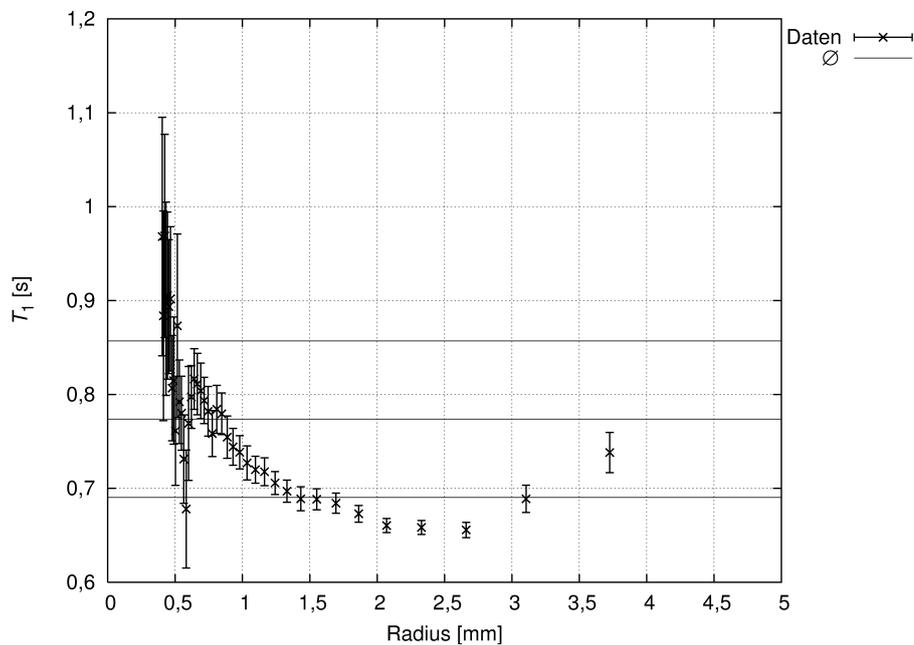


Abbildung 30:  $T_1$ -Relaxationszeitkonstanten, berechnet für jede radiale Position aus den Einzelbildern aus Abb. 29 sowie der Mittelwert aller  $T_1$ -Werte und dessen Standardabweichung.

## 6. Messung von Relaxationszeiten im Torus

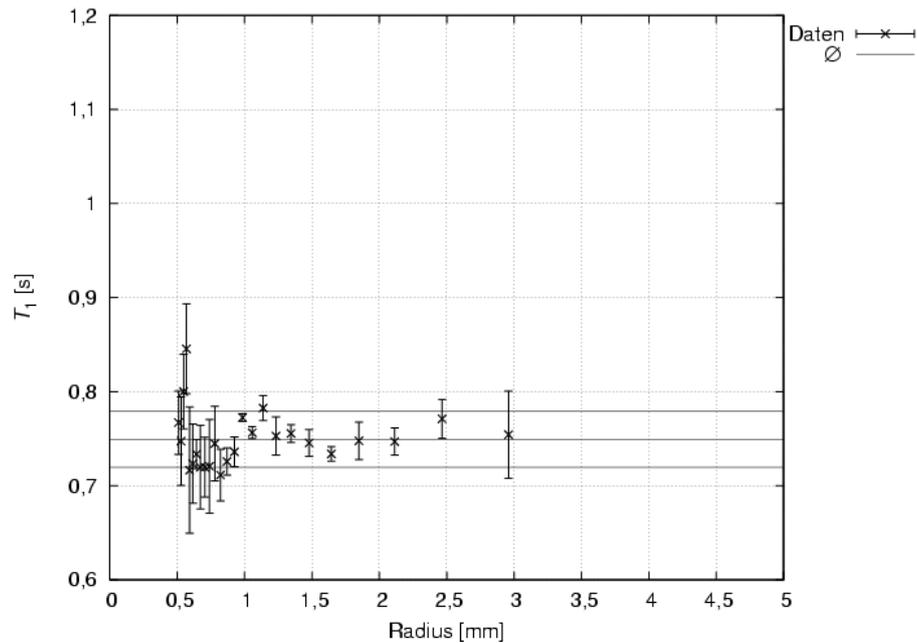


Abbildung 31:  $T_1$ -Relaxationszeitkonstanten, berechnet aus chemisch selektiven Messungen mit Einzelspektren sowie der Mittelwert und dessen Standardabweichung.

*plane* 180°-Puls mit Erhalt der Phaseninformation mehr, der für die Refokussierung unbedingt erforderlich ist. Demzufolge ist ein Hahn-Echo oder die CPMG-Methode in einem Torusdetektor so nicht möglich. Wie in Abb. 2 zu sehen, wird die Magnetisierung durch einen Puls helixartig aufgewickelt. Auf dieser Helix gibt es Stellen, bei der die Magnetisierung genau in der transversalen Ebene liegt und die  $z$ -Komponente Null ist. Mit genau diesen Magnetisierungen wird im Folgenden die Relaxationsmessung durchgeführt.

### 6.2.1. Relaxationsmessung ohne Diffusionseinfluss

Um bei der Aufnahme mit den Datenpunkten genau die gewünschte Magnetisierung zu erfassen, wird wie in Kap. 5.3 beschrieben die Gleichgewichtsmagnetisierung durch eine Reihe von Einzelpulsen präpariert und anschließend, da es sich um  $y$ -Magnetisierung handelt, mit der vierfachen Anzahl an Detektionspulsen das Magnetisierungsgitter aufgenommen. Dadurch liegt die Hälfte der Datenpunkte auf den Extrema des  $y$ -Magnetisierungsgitters, also genau an den gewünschten Stellen. Zur Bestimmung der  $T_2$ -Relaxationszeitkonstanten muss nun noch wie bei einem Hahn-Echo, die Evolutionszeit und die Refokussierung in die Pulssequenz eingebaut werden. Für die Refokussierung muss die Magnetisierung um 180° gedreht werden. Dabei reicht es völlig aus, nur die Magnetisierung um exakt 180° zu drehen, die später auch vermessen wird.

Dazu wird nach der ersten Evolutionszeit die Magnetisierungshelix mit Einzelpulsen der entgegengesetzten Phase und der doppelten Anzahl wie bei der Präparation invertiert. Durch die Verdoppelung der Pulsanzahl wird jede Magnetisierung um den doppelten Präparationspulswinkel in die entgegengesetzte Richtung gedreht. Die gewünschte Magnetisierung wird dabei um  $180^\circ + n * 360^\circ$  ( $n=\{0, 1, 2, \dots\}$ ) gedreht und kann in der einer zweiten Evolutionszeit refokussieren (Abb. 32). Die während der Präparation aufgenommenen Datenpunkte ergeben ein Nutationsbild der Gleichgewichtsmagnetisierung, aus dem der Torusfaktor bestimmt wird. Die Aufnahme von Datenpunkten bei der Inversion ist für die eigentliche Auswertung nicht erforderlich. Mit der Aufnahme hat jedoch die  $T_2$ -Messung eine von einer Diffusionsmessung unterschiedliche Anzahl an Datenpunkten, was die Programmierung einer universellen Auswertesoftware erleichtert.

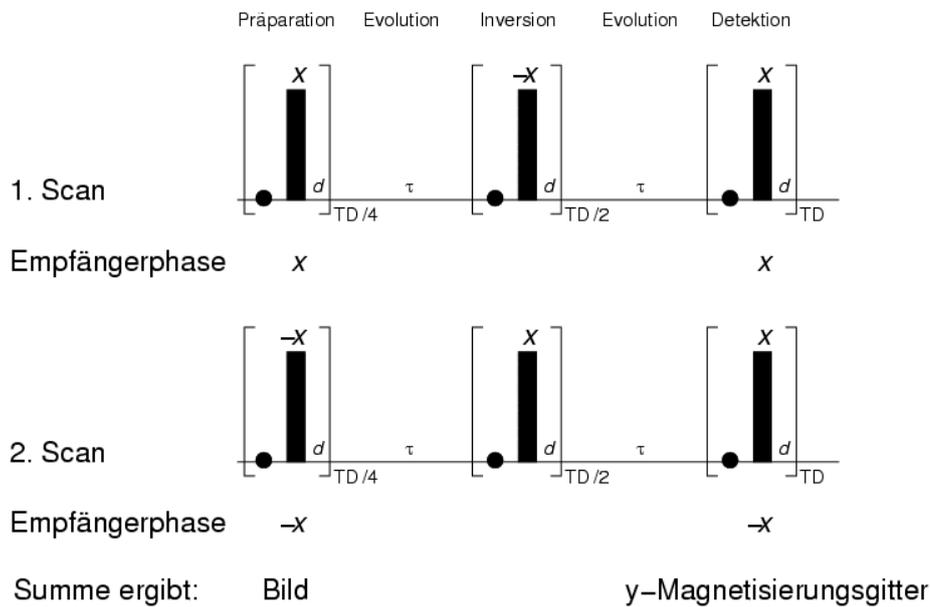


Abbildung 32: Pulsfolge zur Messung von  $T_2$ -Relaxationszeitkonstanten.

Unterliegt die Magnetisierung während dieser Pulssequenz keiner Relaxation, so verändert sich nur der Drehsinn der Magnetisierungshelix, die Enge des Gitters wird durch die Zwischenpulse nicht beeinflusst. Findet Relaxation statt, so stimmt bei den Refokussierungspulsen die Drehachse der Magnetisierung nicht mehr mit der Mittelachse der Helix überein und es kommt zu einer exzentrischen Bewegung (Abb. 33 B/C).

Mit der in Abb. 32 beschriebenen Pulssequenz werden  $y$ -Magnetisierungsgitter bei unterschiedlichen Evolutionzeiten aufgenommen (Abb. 34). Die Signalintensität der Datenpunkte auf den Extrema verringert sich entsprechend der Gleichung (7) in Abhängigkeit von der Gesamt-Evolutionszeit  $2\tau$ . Somit kann für die verschiedenen radialen Positionen jeweils eine eigene  $T_2$ -Relaxationszeitkonstante bestimmt werden

6. Messung von Relaxationszeiten im Torus

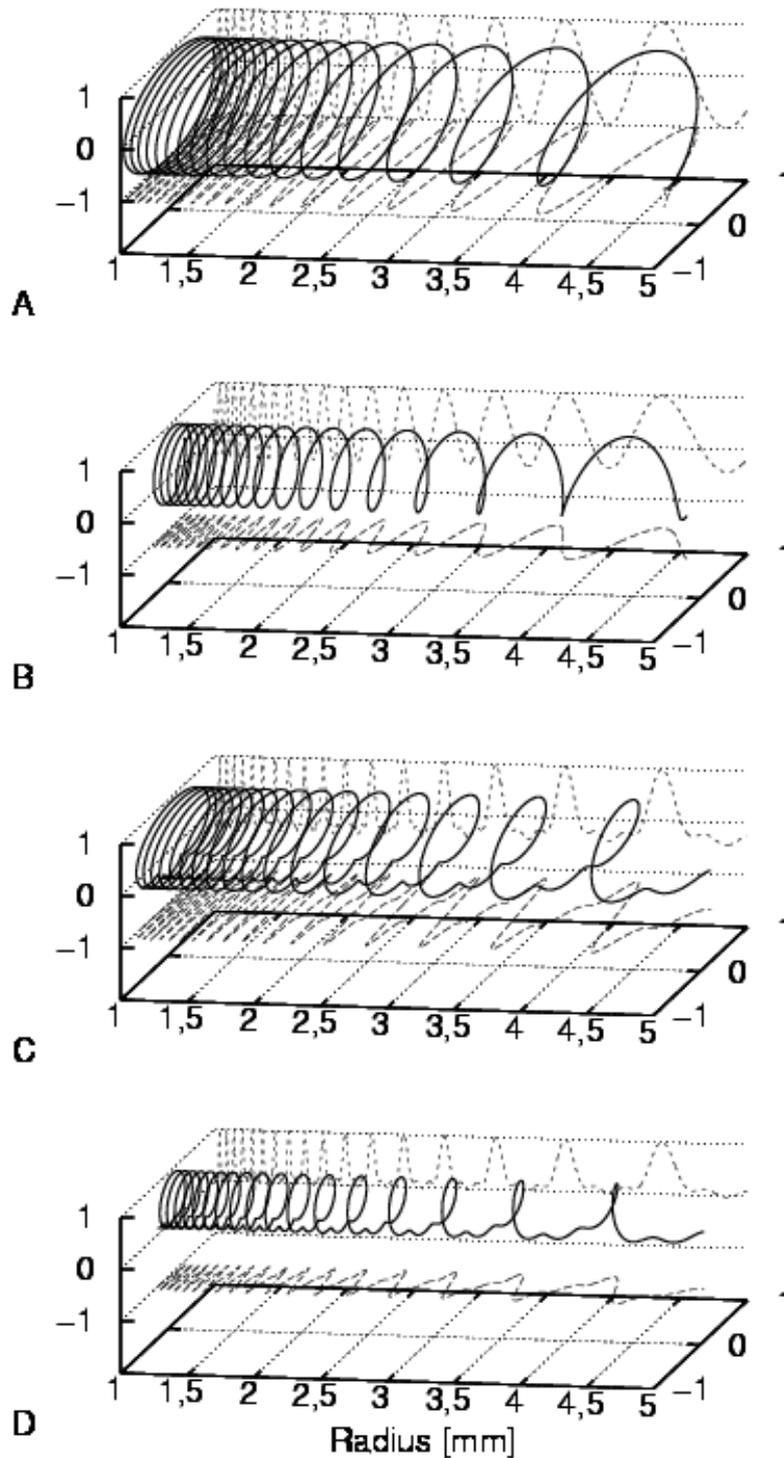


Abbildung 33: Simulation der Pulssequenz ohne Diffusionseinfluss ( $M_0 = 1$ ,  $T_1 = 3$  s,  $T_2 = 1$  s,  $\tau = 1$  s,  $r_{min} = 1$  mm,  $r_{max} = 5$  mm). *On resonance*-Magnetisierung direkt nach den Präparationspulsen (A), Magnetisierung nach der ersten Evolutionszeit (B), Magnetisierung nach den Refokussierungspulsen (C), Magnetisierung nach der zweiten Evolutionszeit (D).

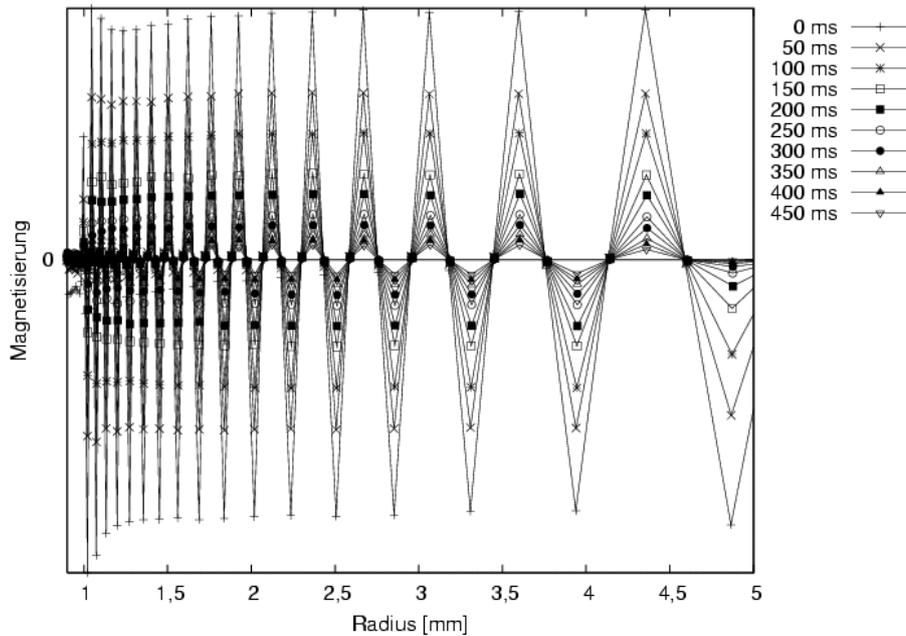


Abbildung 34:  $y$ -Magnetisierungsgitter von Polyethylenglycoldimethylether (PEG2000,  $M = 530,66 \text{ g/mol}$ , Schmp.  $52\text{-}55 \text{ }^\circ\text{C}$ ) nach unterschiedlichen Evolutionszeiten.

(Abb. 35).

Diese Art der Auswertung ist jedoch nur bei vernachlässigbarem Diffusionseinfluss erlaubt. Wie in Abb. 35 zu sehen weisen dort die  $T_2$ -Zeiten sowohl innen am Draht als auch außen leichte Abweichungen zum restlichen Probenvolumen auf. Dennoch stimmen die so ermittelten Relaxationszeitkonstanten mit Vergleichsmessungen mit der CPMG-Methode im Standard-NMR-Röhrchen überein. Ein Gitterzerfall durch Diffusion ist bei dieser hochviskosen Probe (PEG2000) mit einem Diffusionskoeffizienten bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  von ca.  $2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  und den verwendeten Aufnahmeparametern, wenn überhaupt, nur sehr schwach ausgeprägt. Trotzdem hat die Messung bei  $67 \text{ }^\circ\text{C}$  schon einen deutlich größeren Fehler. Wie aber auch schon frühere Messungen mit wässrigen Lösungen gezeigt haben, neigen polare Proben dazu eher ein Profil mit abgerundeten Außenkanten zu liefern. Ist bei einer Messung ein Gitterzerfall durch Diffusion sichtbar oder ist die Relaxation am Innenleiter unerwartet scheinbar schneller als Außen, so wird die Auswertung ungleich schwieriger.

### 6.2.2. Relaxationsmessung mit Diffusionseinfluss

Kann der Einfluss der Diffusion nicht mehr vernachlässigt werden, so muss dieser zusätzliche dynamische Prozess in der Auswertung berücksichtigt werden. Die Diffusion bewirkt abhängig von der Evolutionszeit  $2\tau$  einen zusätzlichen radial anisotropen Git-

## 6. Messung von Relaxationszeiten im Torus

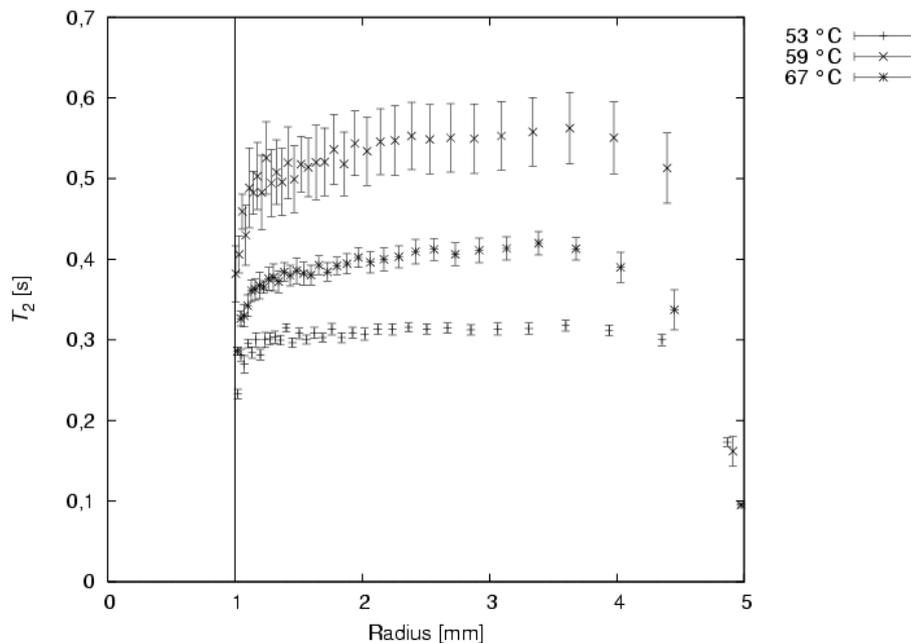


Abbildung 35:  $T_2$ -Zeitkonstanten für PEG2000, berechnet aus Magnetisierungsgittern wie in Abb. 34, bei verschiedenen Temperaturen.

terzerfall. Die Geschwindigkeit dieses Zerfallsprozesses ist im Gegensatz zur Relaxation zusätzlich abhängig von der Enge des Magnetisierungsgitters. Dies kann zur Überprüfung einer eventuellen Störung durch Diffusion genutzt werden. Weisen die Extrema des Magnetisierungsgitters nach einer Verringerung der Präparationspulsanzahl und somit der Enge des Magnetisierungsgitters die gleichen Werte auf wie zuvor, so liegt vermutlich kein Diffusionseinfluss vor.

Wird das Magnetisierungsgitter durch Diffusion zusätzlich zur Relaxation verändert, so kann die Relaxationszeitkonstante  $T_2$  nur mit Hilfe einer vollständigen Simulation ermittelt werden. Ähnlich wie bei der Ermittlung der Diffusionskonstanten  $D$  [19] wird die Pulssequenz mit Stützstellen, die die Magnetisierungsverteilung im Torus repräsentieren, mathematisch nachvollzogen. Für einen ersten Überblick wird die Sequenz mit dem Produktoperator-Formalismus beschrieben. Hierbei ist neben der Pulslänge  $t_p$  der Pulswinkel  $\theta_r$  auf Grund des  $B_1$ -Gradienten auch von der radialen Position abhängig.

$$\theta_r = 2\pi\nu_1 t_p = \omega_1 t_p$$

Der Präparationspuls wickelt die Gleichgewichtsmagnetisierung helixartig auf.

$$I_z \xrightarrow{-\omega_1 t_p I_x} I_z \cos \theta_r + I_y \sin \theta_r$$

In der ersten Evolutionszeit  $\tau$  relaxiert die Magnetisierung und führt ggf., bedingt durch den Frequenzoffset  $\Omega$ , eine Rotation um das  $B_0$ -Feld aus.

$$\xrightarrow{\Omega\tau I_z} I_z - I_z(1 - \cos \theta_r) \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) + [I_y \cos \Omega\tau - I_x \sin \Omega\tau] \sin \theta_r \exp\left(-\frac{\tau}{T_2}\right)$$

Zur Refokussierung wird doppelt so lange  $2t_p$  und mit entgegengesetzter Phase  $+\omega_1$  gepulst.

$$\begin{aligned} \xrightarrow{2\omega_1 t_p I_x} & (I_z \cos 2\theta_r - I_y \sin 2\theta_r) \left[1 - (1 - \cos \theta_r) \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right)\right] + \\ & [(I_y \cos 2\theta_r + I_z \sin 2\theta_r) \cos \Omega\tau - I_x \sin \Omega\tau] \sin \theta_r \exp\left(-\frac{\tau}{T_2}\right) \end{aligned} \quad (13)$$

Anschließend dient die zweite Evolutionszeit zur Refokussierung. Der Übersicht wegen wird die  $z$ -Komponente weggelassen, da sie für die  $T_2$  Messung nicht benötigt wird und keine weiteren Pulse mehr folgen.

$$\begin{aligned} \xrightarrow{\Omega\tau I_z} & (-I_y \cos \Omega\tau + I_x \sin \Omega\tau) \sin 2\theta_r \exp\left(-\frac{\tau}{T_2}\right) + \\ & (I_y \cos \Omega\tau - I_x \sin \Omega\tau) \sin 2\theta_r (1 - \cos \theta) \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \exp\left(-\frac{\tau}{T_2}\right) + \\ & [(I_y \cos \Omega\tau - I_x \sin \Omega\tau) \cos 2\theta_r \cos \Omega\tau + (-I_x \cos \Omega\tau - I_y \sin \Omega\tau) \sin \Omega\tau] \sin \theta_r \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \end{aligned} \quad (14)$$

Die Gleichung (14) beschreibt die verbliebene transversale Magnetisierung nach der zweiten Evolutionszeit. Ist der Pulswinkel  $\theta_r$  gerade  $90^\circ$ , so ergeben die ersten beiden Zeilen der Gleichung Null ( $\sin 180^\circ = 0$ ). Die letzte Zeile zeigt, dass es dann zu der gewünschten Refokussierung kommt ( $\cos 180^\circ = -1$ , dadurch fällt die  $x$ -Komponente weg und es bleibt wegen  $\sin^2 + \cos^2 = 1$ )  $-I_y \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right)$  übrig). Wie schon in Kapitel 6.2.1 beschrieben, können gezielt auf die radialen Positionen Datenpunkte gelegt werden, die diese Bedingung erfüllen. Die Gleichung (14) zeigt aber auch, dass neben diesen Positionen, also bei Pulswinkeln ungleich  $90^\circ$  die Refokussierung nicht perfekt ist. Zusätzlich gibt es dort  $y$ -Magnetisierung, die auch durch  $T_1$ -Relaxation beeinflusst wurde. Nun könnte man die Auffassung vertreten, da dies neben bzw. zwischen den Messpunkten passiert, sei dies nicht weiter tragisch. Solange kein Stofftransport statt findet, trifft dies auch zu (s. Kap. 6.2.1). Kommt es zu einem Stofftransport, z. B. durch Diffusion, beeinflusst diese Magnetisierung die Magnetisierung am Messpunkt. Demnach wird für eine Simulation die Relaxationszeitkonstanten  $T_1$  und  $T_2$  und der Diffusionskoeffizient  $D$  benötigt. Darüber hinaus taucht in Gleichung (14) auch der Frequenzoffset  $\Omega$  zwischen der Transmitterfrequenz und der Larmorfrequenz der Ma-

gnetisierung auf. Eine Simulation ohne Diffusion zeigt den starken Einfluss des Offsets (Abb. 36). Schon ein geringer Frequenzoffset von 5 Hz führt zu einem deutlichen Ma-

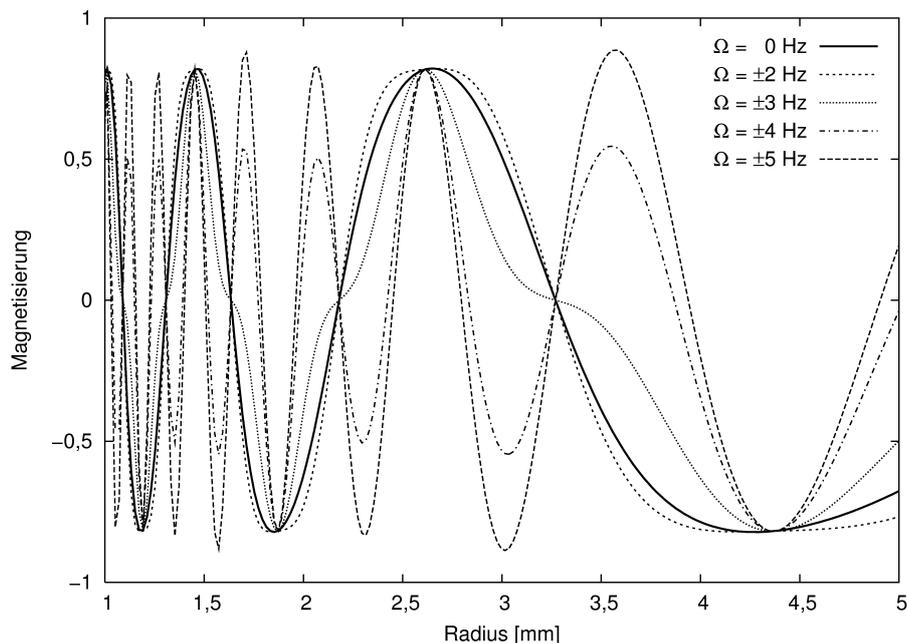


Abbildung 36: Funktionsplot der Gleichung (14) für eine  $y$ -Magnetisierung im Torus in Abhängigkeit von  $\Omega$ .  $T_1 = 3$  s,  $T_2 = 1$  s,  $M_0 = 1$ ,  $\tau = 0.1$  s

gnetisierungsgitteranteil mit der dreifachen Frequenz gegenüber dem Gitter der *on resonance*-Frequenz (Grundfrequenz). So erzeugen die unterschiedlichen Frequenzen in einer Signallinie stark voneinander abweichende Magnetisierungsgitter, die neben der Grundfrequenz auch die dreifache beinhalten. In jedem dieser Gitter gibt es abwechselnd Magnetisierungen mit positiven und negativen Vorzeichen. Durch Diffusion in radialer Richtung bewegen sich die magnetischen Momente aufeinander zu und gleichen so die Magnetisierung aus. Je kürzer der Abstand zwischen den Bereichen mit unterschiedlichem Vorzeichen ist, desto schneller findet eine Auslöschung statt. Abhängig von der Frequenz des Gitters und der radialen Position schreitet so die Auslöschung beginnend innen am Draht nach außen hin fort.

Wird die  $T_2$ -Messung wie in Kap. 6.2.1 mit Hilfe der RIPT-Pulsfolge durchgeführt, so beinhaltet jeder Datenpunkt das Integral über alle Präzessionsfrequenzen. Demnach repräsentiert das aufgenommene Gitter die Summe aller der durch die in der Signallinie vertretenen Frequenzen erzeugten Einzelgitter. Für eine Simulation wird daher die Linienform benötigt. Für jedes  $\Omega$  müsste der Einfluss der Diffusion auf das entsprechende Gitter getrennt berechnet werden und gewichtet mit dem Frequenzanteil (Signalhöhe der entsprechenden Frequenz) in das Gesamtergebnis einfließen. Da die Linienform abhängig von der Homogenität des  $B_0$ -Feldes ist und diese nie perfekt ist,

sondern im Torusdetektor ortsabhängig typische Verzerrungen aufweist, müsste die Linienform zudem abhängig von der radialen Position in der Simulation berücksichtigt werden. Dazu muss die RIPT-Pulsfolge durch die Aufnahme von Einzelspektren ersetzt werden. Nur so können die unterschiedlichen Präzessionsfrequenzen und somit die Linienform radial orts aufgelöst dargestellt werden. Durch die Aufnahme von Einzelspektren ist man nun in der Lage, für jedes  $\Omega$  ein Interferogramm aus dem 2D Datensatz zu extrahieren und daraus das Magnetisierungsgitter zu berechnen, welches nur durch eine einzelne Präzessionsfrequenz erzeugt wurde. So genügt es, ein einzelnes Gitter zu extrahieren und dies mit der Simulation mit dem entsprechenden  $\Omega$  zu vergleichen.

Zur Überprüfung dieser Annahmen wurden Messungen an einer Mischung aus Glycerin und Wasser mit einem Diffusionskoeffizienten von  $5 * 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  durchgeführt. Für verschiedene Evolutionszeiten  $\tau$  wurden  $y$ -Magnetisierungsgitter der CH-Protonen des Glycerins durch die Aufnahme von jeweils 256 Einzelspektren aufgenommen. Zur

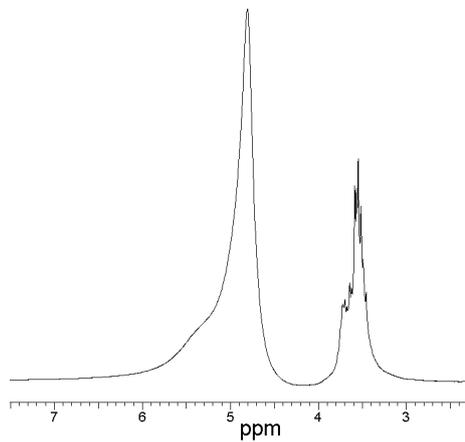


Abbildung 37:  $^1\text{H}$ -Spektrum der Glycerin/Wasser-Mischung. Für die  $T_2$ -Messung wird die Transmitterfrequenz auf das Maximum des CH-Multipletts eingestellt.

Verdeutlichung des starken *off resonance*-Effekts wird für die erste Auswertung das Integral über das CH-Multiplett für die Gitterberechnung verwendet. Aus diesen Gittern wird die  $T_2$ -Relaxationszeitkonstante unter Vernachlässigung der Diffusion wie in Kapitel 6.2.1 beschrieben bestimmt. Aus den selben Messungen können zum Vergleich die Gitter nur für eine einzige Präzessionsfrequenz ermittelt werden (Abb. 40). Wie zuvor wird aus den einzelnen Gittern die Relaxationszeitkonstante berechnet (Abb. 41). In den beiden Graphen (Abb. 39 und 41) ist sehr deutlich die scheinbar schnellere Relaxation innen am Draht durch den zusätzlichen Gitterzerfall bedingt durch Diffusion zu sehen. Vergleicht man die Zahlenwerte der Relaxationszeitkonstanten im restlichen

## 6. Messung von Relaxationszeiten im Torus

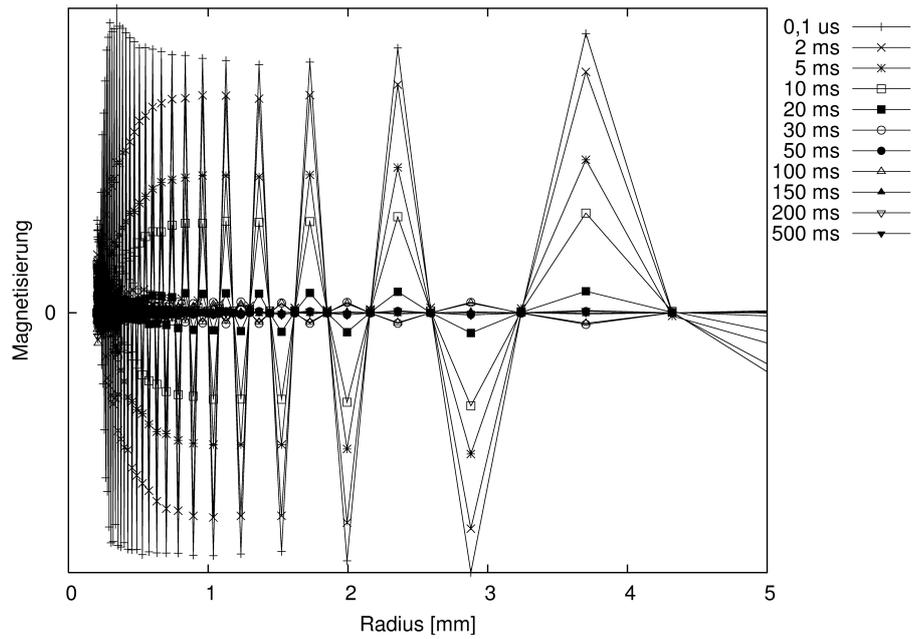


Abbildung 38:  $y$ -Magnetisierungsgitter für eine  $T_2$ -Messung berechnet aus dem Integral über das CH-Multiplett von Glycerin in der Glycerin/Wasser-Mischung für verschiedene Evolutionszeiten  $\tau$ .

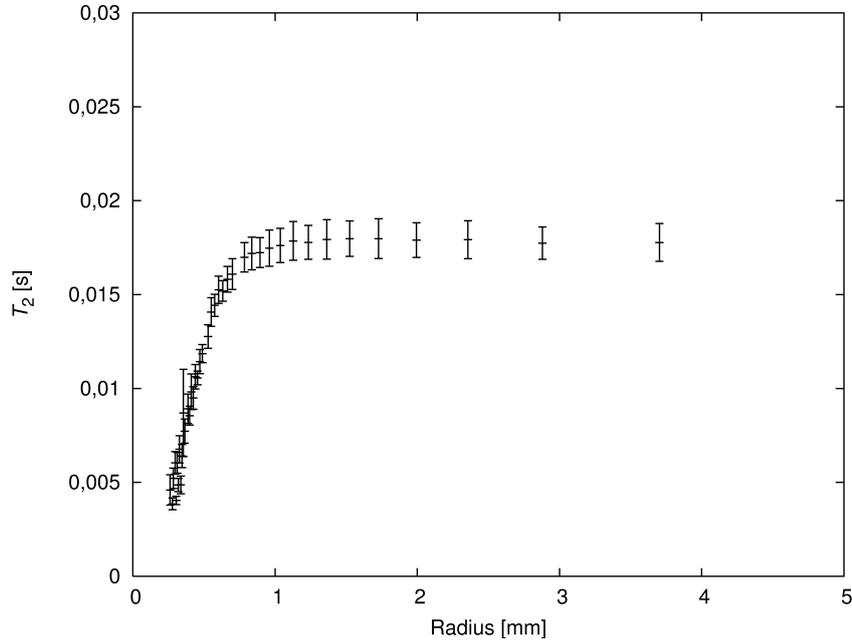


Abbildung 39: Radial orts aufgelöste Berechnung der  $T_2$ -Relaxationszeitkonstanten aus dem Integral über das CH-Multiplett von Glycerin ohne Berücksichtigung von Diffusion.

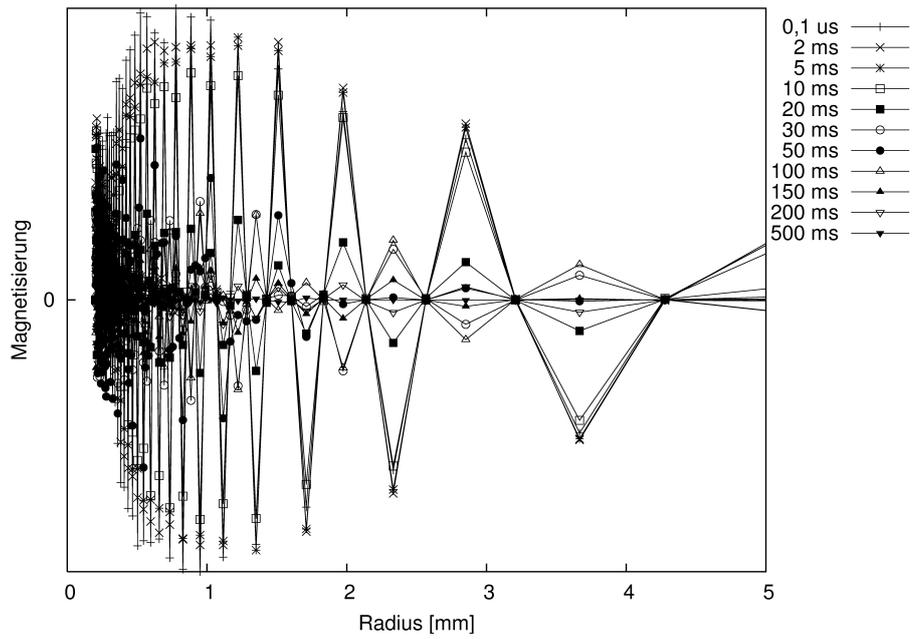


Abbildung 40:  $y$ -Magnetisierungsgitter für eine  $T_2$ -Messung berechnet aus dem *on resonance*-Signalanteil des CH-Multipletts von Glycerin in der Glycerin/Wasser-Mischung für verschiedene Evolutionszeiten  $\tau$ .

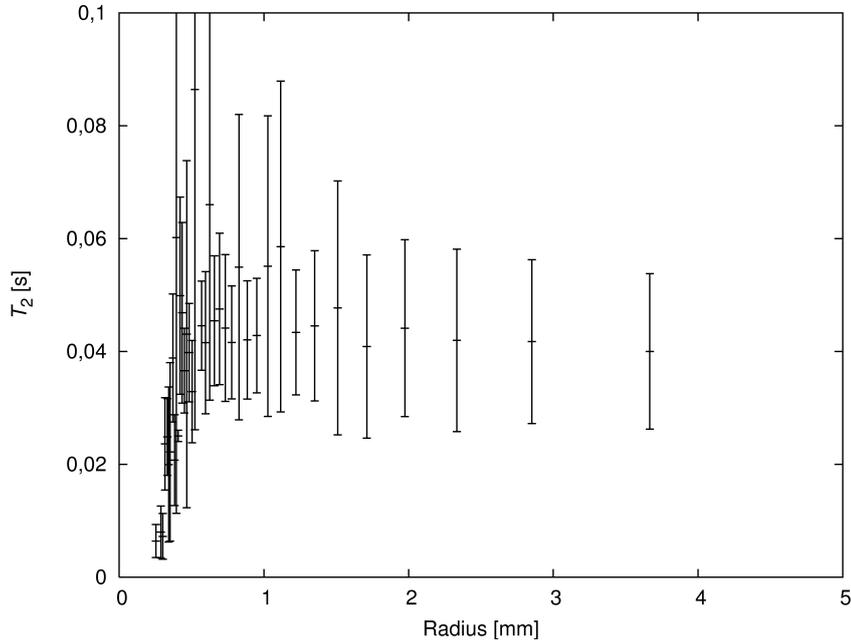


Abbildung 41: Radial orts aufgelöste Berechnung der  $T_2$ -Relaxationszeitkonstanten aus dem *on resonance*-Signalanteil des CH-Multipletts von Glycerin ohne Berücksichtigung von Diffusion.

## 6. Messung von Relaxationszeiten im Torus

Probenvolumen von einmal 18 ms für die Integralmessung und 40 ms für die selektive Auswertung des *on resonance*-Signals, so bestätigt dies den starken Einfluss der *off resonance*-Signale bei der Auswertung. Betrachtet man die Magnetisierungsgitter genauer, so stellt man fest, dass die Gitter bei einer Evolutionszeit von 30 ms und 100 ms eine entgegengesetzte Orientierung aufweisen als die restlichen Gitter. Dieses Verhalten wird durch die Theorie nicht erklärt. Auch ist der Fehler bei der Auswertung des *on resonance*-Anteils mit ca. 35 % recht hoch.

Um den Einfluss der Diffusion zu berücksichtigen, wird die Simulation mit finiten Differenzen benötigt. In der Simulation wird die Pulssequenz mit einer hinreichenden Anzahl an Stützstellen nachvollzogen und mit der Messung verglichen. Das erste Problem, was dabei auftritt, ist, dass die Gleichgewichtsmagnetisierung des *on resonance*-Signalanteils kein gleichmäßiges Kastenprofil mehr beschreibt. Wie auch das Gitter bei einer vernachlässigbaren Evolutionszeit von 0,1  $\mu\text{s}$  zeigt, ist die Linienform und somit der Signalanteil der *on resonance*-Frequenz durch  $B_0$ -Feldinhomogenitäten gestört. Zur Ermittlung der Startmagnetisierung wird ein Nutationsbild der  $z$ -Magnetisierungs-komponente unter sonst gleichen Bedingungen durch die Aufnahme von 256 Einzelspektren erstellt. In der Simulation wird später eine Integration mittels der Simpson-Regel durchgeführt. Diese Integrationsmethode benötigt mindestens 12 Stützstellen pro Gitterschwingung, damit der Fehler unter 1% bleibt. D.h. die durch das Nutationsbild aufgenommene Anzahl an Startmagnetisierungen (vier pro Schwingung) reicht für die Simulation nicht aus, sodass zusätzliche Stützstellen eingefügt werden müssen. Das Gitter wird bei der Messung durch 64 Pulse generiert, wobei durch Relaxation neben der Grundfrequenz auch Gitteranteile mit der dreifachen Frequenz entstehen. Daraus resultiert die Mindestanzahl an Stützstellen von  $3 * 64 * 12 = 2304$ , sodass zwischen den 256 gemessenen Startwerten jeweils mindestens neun Stützstellen eingefügt werden müssen. Bedingt durch den inhomogenen Verlauf der Startmagnetisierung werden die Intensitätswerte der Stützstellen durch einen Polynomfit dritten Grades ermittelt. Nachdem die Startwerte nun bekannt sind, wird der Einfluss der Pulse, der Diffusion und der Relaxation Schritt für Schritt mit finiten Differenzen in radialer Koordinate für finite Zeitintervalle berechnet. Jede Stützstelle wird durch einen Puls entsprechend ihrer radialen Position und dem dort vorherrschenden  $B_1$ -Feld in der  $zy$ -Ebene gedreht. Im Anschluss an die Rotation wird der Einfluss der Diffusion mittels der Finiten-Differenzen Methode während der Pulsdauer und der Wartezeit  $d$  berechnet [19, 44]. Die Relaxation ( $T_1$  und  $T_2$ ) verändert die entsprechenden Komponenten der Stützstellen ebenfalls für die Pulsdauer und die Wartezeit  $d$ . Nachdem so Puls für Puls die Präparation simuliert wurde, erfolgt die Berechnung der ersten Evolutionszeit  $\tau$ , in der Diffusion und Relaxation stattfindet. Die Simulation der Refokussierungspulse

und der zweiten Evolutionszeit erfolgt analog. Bei der Aufnahme wird durch die zwei *scans* letztlich nur die  $y$ -Magnetisierung detektiert. Um nicht beide *scans* simulieren zu müssen, wird nach der zweiten Evolutionszeit die  $z$ -Komponente der Stützstellen gleich Null gesetzt, was der Addition beider *scans* entspricht. Die Simulation der Detektion erfolgt wie bei der Präparation, wobei vor jedem Puls mittels der Simpson-Regel das Integral über die  $y$ -Komponente der einzelnen Stützstellen berechnet wird. Dies entspricht der Aufnahme eines Datenpunktes.

Vergleicht man nun die simulierten Interferogramme mit der Messung so muss man leider feststellen, dass nur zu Beginn eine Übereinstimmung mit den gemessenen Daten erzielt werden kann. Dabei ergibt sich auch bei der Simulation ein  $T_2$ -Wert von 40 ms (Abb. 42).

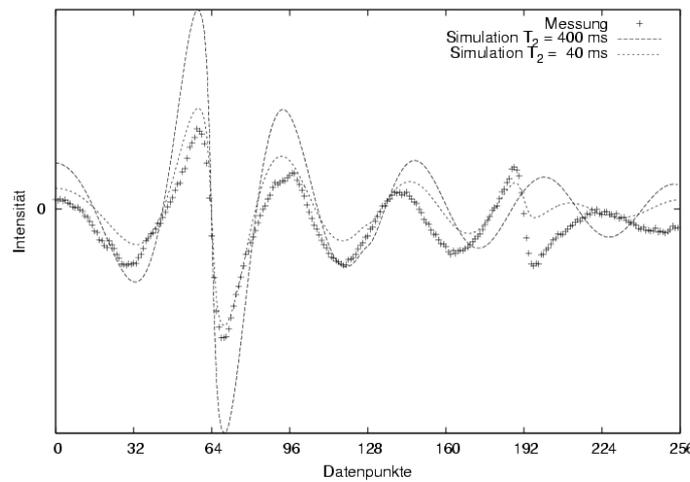


Abbildung 42: Vergleich zwischen Messung und Simulation nach einer Evolutionszeit von zweimal 20 ms und zweimal 200 ms.

Bei einem  $T_2$ -Wert von 40 ms in der Simulation stimmen die Fourier-transformierten Interferogramme, also die Gitter, überein. In den Interferogrammen ist jedoch schon eine Abweichung bei der dreifachen Gittergrundfrequenz, also in dem Echo nach 192 Pulsen, zu erkennen. Bei einer längeren Evolutionszeit von zweimal 30 ms sind die Interferogramme von Messung und Simulation nicht mal mehr ansatzweise zur Deckung zu bringen. Auch die Vergleichsmessung mit der CPMG-Methode in einem NMR-Röhrchen ergibt mit 400 ms einen völlig anderen Wert.

Welcher Effekt der Diffusion wird in der Simulation offensichtlich nicht berücksichtigt? Zeigt die Abb. 38 noch einen gleichmäßigen Gitterzerfall, ist dies in Abb. 40 nicht mehr der Fall. Das Gitter zerfällt dort scheinbar schlagartig zwischen 10 ms und 20 ms. Dass die Magnetisierung nicht weg ist, zeigt Abb. 38. Demnach fehlt ein Großteil der Magnetisierung bei der Auswertung der reinen *on resonance*-Frequenz in Abb. 40 nicht durch Relaxation sondern auf Grund der Tatsache, dass sie zwischenzeitlich eine andere

Präzessionsfrequenz besitzt. Durch Diffusion bewegt sich die Magnetisierung während der Messung in ein anderes lokales  $B_0$ -Feld und wird so nicht mehr erfasst. Zusätzlich verhindert diese Wanderung die vollständige Refokussierung nach dem  $180^\circ$ -Puls.

### Abbildung der $B_0$ -Feldhomogenität

Ein mit Aceton gefüllter Torus wird in das  $B_0$ -Feld eingebracht und dieses homogenisiert (*geschimmt*). Anschließend wird mit Hilfe der  $z$ -*shim*-Spule ein konstanter  $z$ -Gradient erzeugt und das schmale Signal ( $\Delta\nu_{1/2} = 4$  Hz) stark verbreitert. Der Nullpunkt dieses Gradienten liegt hierbei genau in der Mitte des Probenvolumens wodurch alle Magnetisierungen oberhalb der Mitte ein zusätzliches  $B_0$ -Feld spüren und alle Magnetisierungen unterhalb ein schwächeres. Ist der Gradient konstant, so ändert sich linear mit dem  $z$ -Abstand von der Mitte die Präzessionsfrequenz der einzelnen Magnetisierungen. Jede horizontale Scheibe des Probenvolumens hat nun seine individuelle Präzessionsfrequenz. Auf Grund der Zylindersymmetrie des Torusdetektors wird ein Rechteckprofil erwartet. In der Realität ist dies jedoch ein Kasten mit mehreren unterschiedlich hohen Zacken. Um den Ursprung dieser Abweichungen genauer zu untersuchen, wird ein Nutationsexperiment durchgeführt. Damit die chemische Verschiebung und somit die Höheninformation erhalten bleibt, muss dies mit Einzelspektren geschehen (Abb. 43). In diesem dreidimensionalen Bild ist die über die Kreisbahn gemittelte Magnetisierung gegen die radiale Position und gegen die chemische Verschiebung aufgetragen. Die *on resonance*-Frequenz markiert dabei die Mitte des Torusdetektors. Geht man davon aus, dass die *shim*-Spule einen konstanten Gradienten erzeugt (was eine Überprüfung mit einem NMR-Röhrchen bestätigt), so wird das  $B_0$ -Feld besonders durch Suszeptibilitätssprünge oben am Deckel verändert. Wie auch unten wird das Feld in der direkten Umgebung des Innenleiters verzerrt, sodass ein größeres Volumen die gleiche Präzessions- und Nutationsfrequenz besitzt als eigentlich angenommen. Dort sind zum einen die Kontaktschraube (oben) und die Teflonviole (unten) zu finden, die die Wandstärke beeinflussen. Die dünnen Spikes bei der *on resonance*-Frequenz innen sind Artefakte von der Fourier-Transformation. Außen findet man weitere Abweichungen von einer ebenen Fläche, die in etwa mit den Positionen der Verschraubungen zwischen Unterteil und Torusmittelstück sowie Mittelstück und Deckel übereinstimmen. Jede senkrecht zum  $B_0$ -Feld angebrachte Materialkante verursacht eine Feldstörung, die anscheinend durch die *shim*-Spulen bzw. den Benutzer nur sehr unzureichend kompensiert werden kann.

Wird berücksichtigt, dass bei dieser Aufnahme über die Kreisbahn gemittelt wurde, so sind innerhalb einer horizontalen Schicht weitere Feldverzerrungen zu erwarten, die

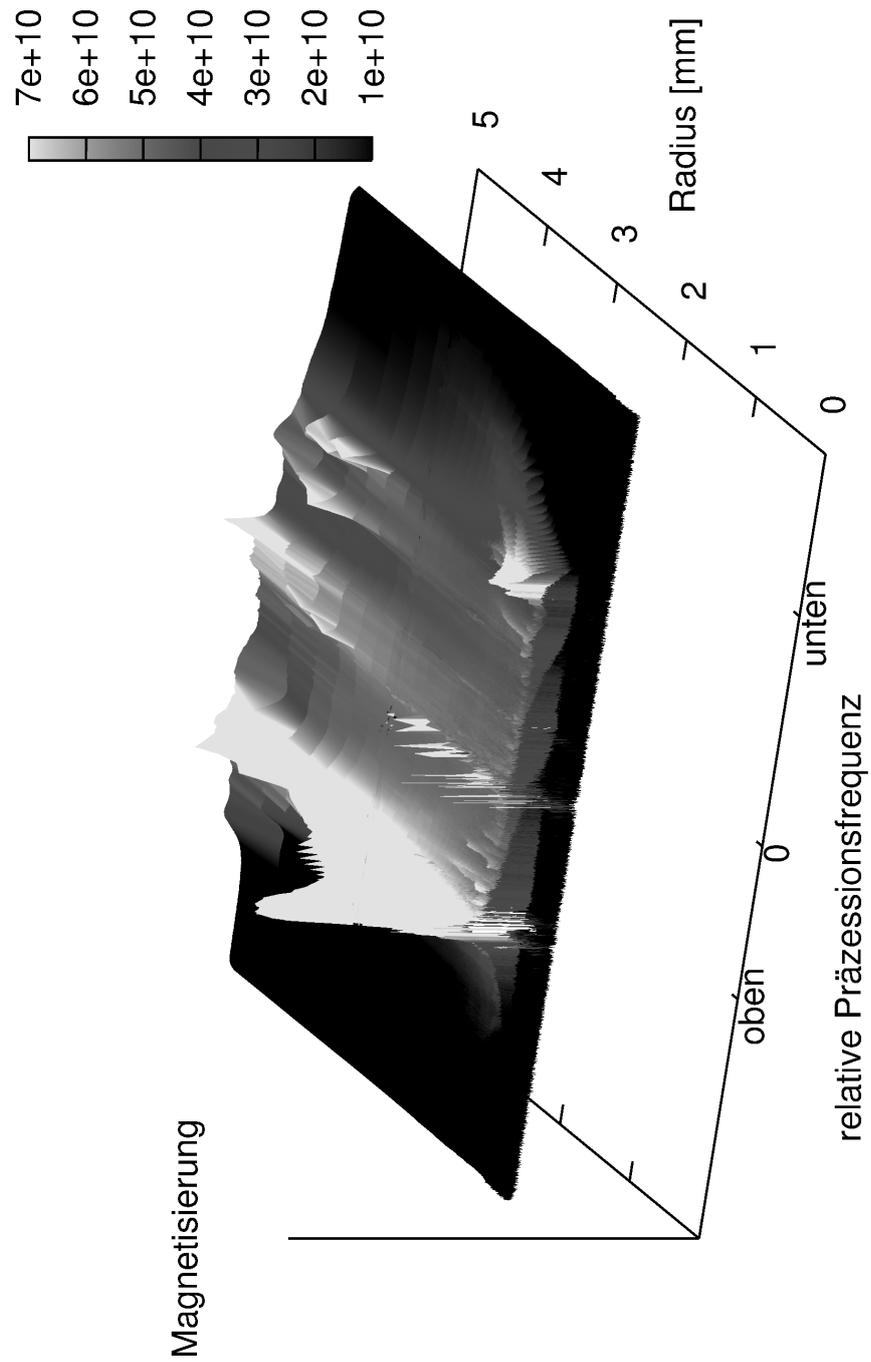


Abbildung 43: Nutationsbild eines mit Aceton gefüllten Torusdetektors mit einem zusätzlichen konstanten  $z$ -Gradienten. Durch den Gradienten haben die Magnetisierungen entsprechend ihrer  $z$ -Position im Torus eine unterschiedliche Präzessionsfrequenz.

letztendlich die Messung von  $T_2$ -Relaxationszeitkonstanten mit Diffusionseinfluss zur Zeit im Torus verhindern. Es treten hierbei deutlich die Nachteile eines Hahn-Echos gegenüber der CPMG-Methode zu Tage. Durch die lange Evolutionszeit bewegt sich die Magnetisierung in ein anderes lokales  $B_0$ -Feld und refokussiert nicht mehr vollständig. Dabei wird sie bei dieser Auswertemethode der reinen *on resonance*-Frequenz gar nicht mehr erfasst. Verkürzt die CPMG-Methode durch ständige  $180^\circ$ -Pulse im homogenen  $B_1$ -Feld diese kritische Zeit und hält damit den Diffusionseinfluss gering, so ist eine Übertragung dieser Methode in das inhomogene  $B_1$ -Feld des Torus nicht ohne weitere Folgen realisierbar. Auf Grund des inhomogenen Feldes werden durch die Pulse Gitterstrukturen erzeugt, die in der Evolutionszeit teilweise relaxieren. Wie schon bei einer einmaligen Invertierung der Magnetisierungshelix gesehen entstehen anschließend Gitter mit höherer Frequenz. Würde dies wie bei der CPMG-Methode üblich bis zu 1000 mal wiederholt werden, entstünde eine unüberschaubare Anzahl an Gitterfrequenzen. Darüberhinaus wären die benötigten Pulse im Vergleich zur Pause deutlich länger, sodass sie die Wirkung eines Spinlocks ausüben könnten.

Für eine erfolgreiche  $T_2$ -Messung unter dem Einfluss von Diffusion bleibt nur der Neubau eines Probenkopfes, bei dem das modulare Prinzip aufgegeben werden müsste. Durch den Verzicht auf die Schraubverbindungen zwischen den einzelnen Torusbau- teilen sollten sich die Störungen deutlich reduzieren lassen. Der vorhandene Torusautoklav verzichtet bedingt durch den Einsatz als Hochdruckautoklav auf diese Verbindungen und ist im Ganzen massiver gebaut. Der Messbereich dieses Probenkopfes ist mit 12 mm Durchmesser etwas breiter als der homogene Bereich der *shim*-Spulen (10 mm). Die Höhe des Messbereichs beträgt 26 mm und wird oben durch eine gelochte Zwischenplatte von einem zusätzlichen Ausdehnungsvolumen abgetrennt. Der Strom fließt bei dieser Bauweise über den Innenleiter in Form einer Metallkapillare über die Zwischenplatte und die Autoklavinnenwand zurück zur Elektronik. Die Kapillare ragt über die Zwischenplatte hinaus in das Ausdehnungsvolumen, sodass Gase von oben zudosiert oder abgesaugt werden können. Das Nutationsbild von Aceton mit einem zusätzlichen konstanten  $z$ -Gradienten zeigt (Abb. 44), dass das Feld im Mittelstück unterhalb der Zwischenplatte (oben) durch den Wegfall der Schraubverbindungen keine großen Störungen mehr aufweist. Herausragend bei diesem Probenkopf ist die Störung am Boden des Messbereichs (unten), wo sich eine Verjüngung des massiven Autoklavsockels befindet. Wie in dieser Aufnahme zu sehen ist, wurde das Aceton bis deutlich oberhalb der Zwischenplatte eingefüllt. Streufelder und Restströme im über die Zwischenplatte hinausragenden Innenleiter führen zu einem kleinen Signal von diesem Aceton, sichtbar in dem breiten Plateau links von der Präzessionsfrequenzmarkierung „oben“ in Abb. 44. Ohne zusätzlichen Gradienten verursachen diese Signale

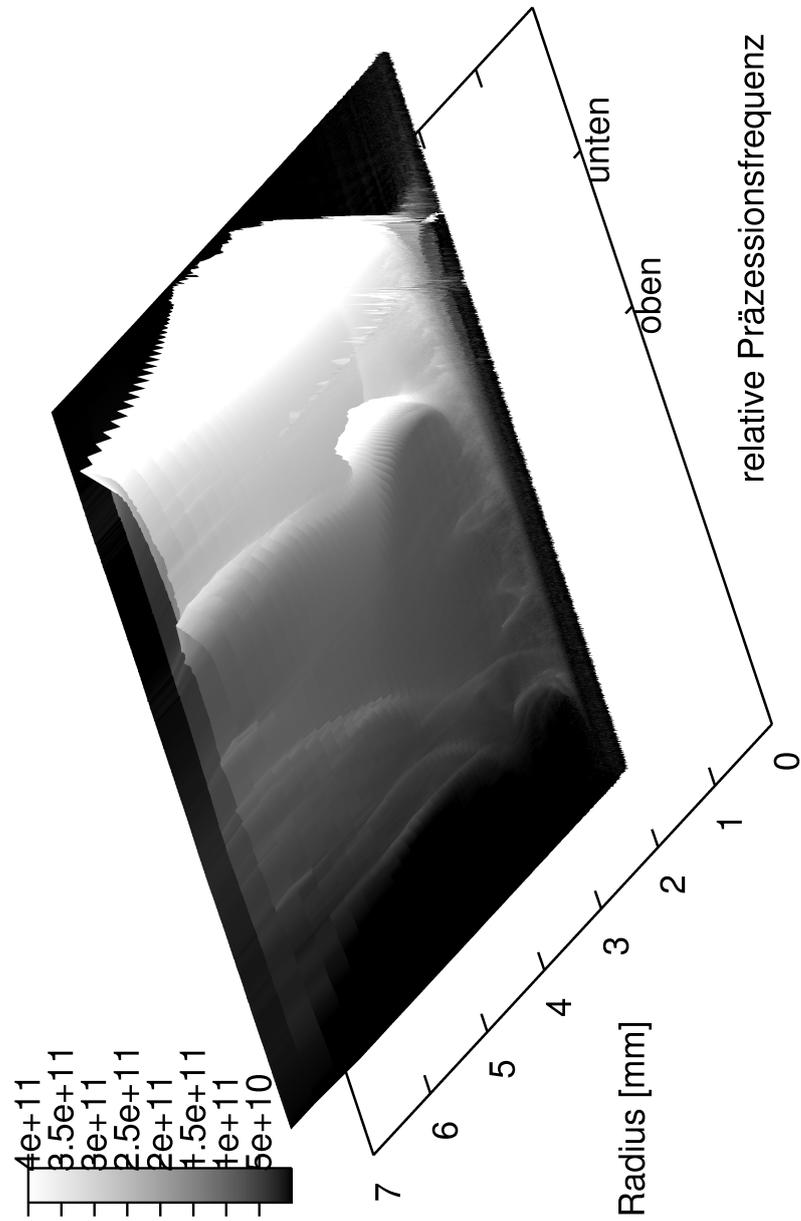


Abbildung 44: Nutationsbild von Aceton mit einem zusätzlichen konstanten  $z$ -Gradienten im Torusautoklav.

außerhalb des homogenen Bereichs der *shim*-Spulen einen breiten „Signalfuß“ zu höheren Frequenzen.

Aus diesen Messungen ergibt sich für die Homogenisierbarkeit des  $B_0$ -Feldes, dass der Torusdetektor möglichst massiv und zylindersymmetrisch aufgebaut sein muss. Des Weiteren sollte so weit es geht auf Schraubverbindungen und Einschnitte senkrecht zum  $B_0$ -Feld verzichtet werden.

### 6.3. Messung von Relaxation im rotierenden Koordinatensystem

Für die Bestimmung der  $T_{1\rho}$ -Relaxationszeitkonstanten wird nach einem  $90^\circ$ -Puls ein Spinlock-Puls eingestrahlt. Der  $90^\circ$ -Puls kann im Falle des Torusdetektors auf zweierlei Art ersetzt werden. Wie bei der  $T_2$ -Messung kann dies mit einem Magnetisierungsgitter geschehen, bei dem wiederum bei der Detektion gezielt nur die radialen Positionen untersucht werden, deren  $z$ -Komponenten nach der Gitterpräparation einen Wert von Null aufwiesen. Die zweite Möglichkeit besteht in der Verwendung eines zusammengesetzten  $90^\circ$ -Pulses. Durch mehrere Pulse wird der Großteil der Gleichgewichtsmagnetisierung um annähernd  $90^\circ$  gedreht. Der anschließend eingestrahlte Spinlock-Puls erzeugt gemäß Gleichung (1) ein inhomogenes Feld. Währenddessen drehen sich die transversalen Magnetisierungen an jeder radialen Position unterschiedlich schnell um das dort vorherrschende Spinlock-Feld (Nutation) und relaxieren abhängig von der Stärke des  $B_1$ -Feldes. Die verbliebene Magnetisierung wird radial orts aufgelöst für unterschiedliche lange Spinlock-Pulse vermessen. Somit ist es möglich, eine homogene Probe vorausgesetzt, in einer einzigen Messung die  $T_{1\rho}$ -Relaxationszeitkonstanten direkt für verschiedene Spinlock-Feldstärken zu bestimmen.

#### 6.3.1. Messung via Magnetisierungsgitter

Bei der Messung via Magnetisierungsgitter wird ein Gitter durch eine bestimmte Anzahl an Einzelpulsen präpariert und anschließend ein Spinlock-Puls  $90^\circ$  phasenversetzt und mit meist schwächerer Leistung eingestrahlt. Die Detektion verlangt wie in Kapitel 5.3 beschrieben die vierfache Anzahl an Detektionspulsen und mindestens zwei *scans*. Wie bei der  $T_2$ -Messung kann aus den Gitteraufnahmen in Abhängigkeit der Spinlockdauer für die einzelnen radialen Positionen eine Relaxationszeitkonstante ermittelt werden (Abb. 45). Ist der Torusfaktor bei der eingestrahnten Spinlock-Pulsleistung bekannt, kann mit Gleichung (1) für die einzelnen radialen Positionen die Feldstärke des Spinlocks berechnet werden. Üblicherweise wird die Feldstärke jedoch nicht in Tesla angegeben, sondern die entsprechende Nutationsfrequenz nach Gleichung (9) verwendet. Wie in Abbildung 46 zu sehen, empfiehlt es sich nicht, den

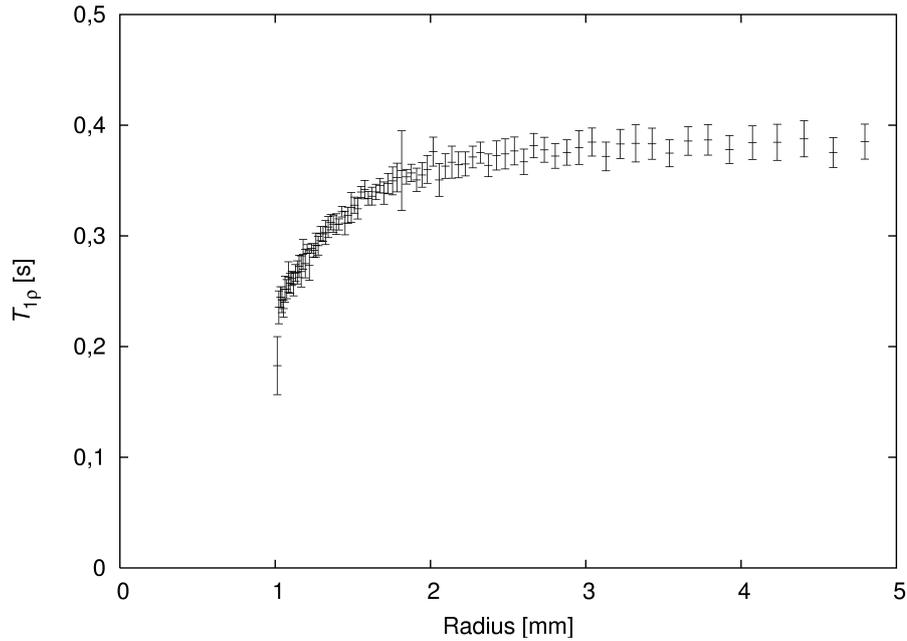


Abbildung 45:  $T_{1\rho}$ -Messung von PEG2000 bei 55 °C und 20 dB Spinlock-Pulsleistung.

Torusfaktor bei der Spinlock-Pulsleistung mit Gleichung (15) aus dem Torusfaktor bei der Einzelpulsleistung zu berechnen.

$$A = A_0 * 10^{-\frac{dB}{20}} \quad (15)$$

Trotz der Verwendung eines hoch linearen Hauptverstärkers weicht der gemessene Torusfaktor, besonders bei hoher Dämpfung, von dem theoretischen Verlauf ab. Sicherer ist es daher, zur Bestimmung des Torusfaktors ein Nutationsbild mit der entsprechenden Pulsleistung aufzunehmen und den  $A$ -Faktor daraus zu ermittelt. Somit werden die  $T_{1\rho}$ -Relaxationszeitkonstanten in Abhängigkeit der unterschiedlichen Nutationsfrequenzen während des Spinlocks erhalten.

Wie bei allen Gitteraufnahmen kann auch die  $T_{1\rho}$ -Messung durch Diffusion beeinflusst werden. Ist dies der Fall, ist eine Auswertung des betroffenen radialen Bereiches nicht möglich. Auf Grund der komplexen Vorgänge während des Spinlocks (ggf. TOCSY-Transfer,  $T_{1\rho}$ - und  $T_{2\rho}$ -Relaxation) ist eine Simulation des Gitterzerfalls durch Diffusion nicht möglich. Um zwischen einer nutationsabhängigen Relaxation und dem Gitterzerfall durch Diffusion unterscheiden zu können, kann zum einen die Enge des Magnetisierungsgitters und somit der Einfluss der Diffusion verändert oder die folgende Methode verwendet werden.

## 6. Messung von Relaxationszeiten im Torus

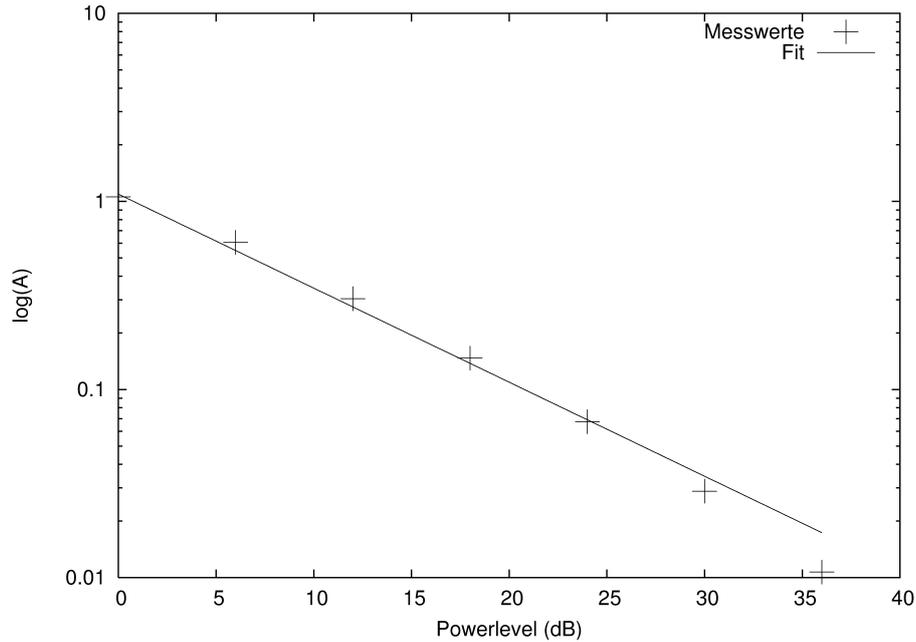


Abbildung 46: Halblogarithmische Auftragung des  $A$ -Faktors gegen die Pulsleistung und der theoretische Verlauf nach Gleichung (15).

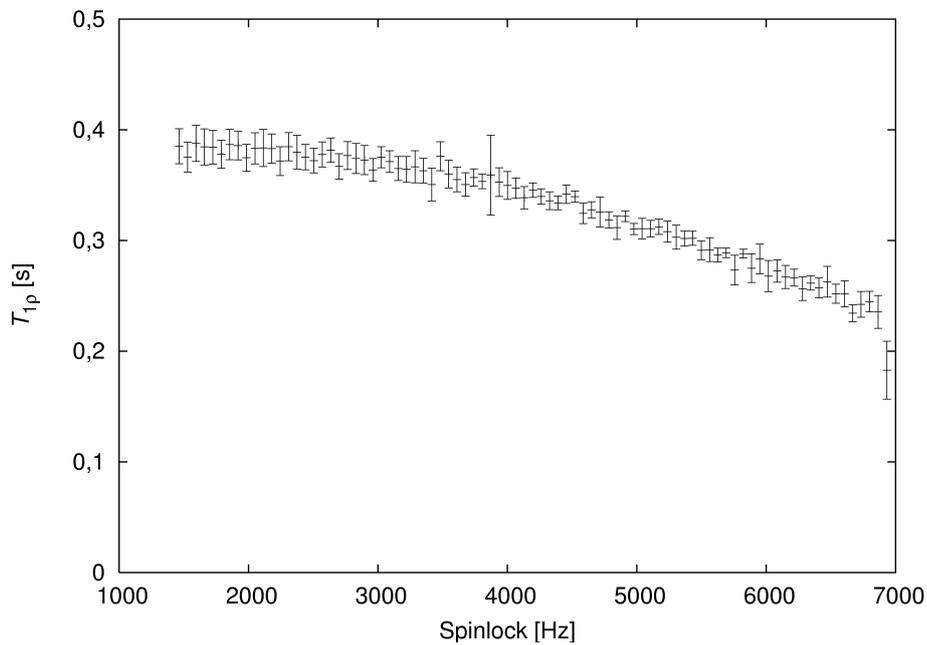


Abbildung 47: Auftragung von  $T_{1\rho}$  gegen die Spinlock-Frequenz (PEG2000). Wie die noch folgende Vergleichsmessung zeigen wird (Abb. 48), ist hier der Diffusionseinfluss als scheinbar schnellere Relaxation bei höheren Frequenzen zu erkennen.

### 6.3.2. Messung via zusammengesetztem 90°-Puls

Der starke Einfluss der Diffusion kann durch die Verwendung eines zusammengesetzten 90°-Pulses vermindert werden. Mit Hilfe der Pulsfolge  $\beta_0^\circ(2\beta)_{120^\circ}(2\beta)_{180^\circ}(2\beta)_{210^\circ}(2\beta)_{225^\circ}$  [45] wird je nach Radienverhältnis des verwendeten Torusdetektors ca. 99 % der Gleichgewichtsmagnetisierung um 90° in die transversale Ebene gedreht. Die Phasenlage der Magnetisierung in der transversalen Ebene nach dieser Pulsfolge ist auch vom Radienverhältnis abhängig und kann [45] entnommen werden. Mit der gleichen Phase wird anschließend der Spinlock-Puls eingestrahlt und die verbliebene Magnetisierung mit Hilfe eines Nutationsbildes radial orts aufgelöst aufgenommen. Am schnellsten geht dies mit der RIPT-Pulsfolge, bei der die Einzelpulse mit einer um 90° versetzten Phasenlage bzgl. der Spinlockphase eingestrahlt werden. Da nicht sicher davon ausgegangen werden kann, dass nach dem Spinlock-Puls keine  $z$ -Magnetisierung mehr vorhanden ist, werden auch hier zwei *scans* verwendet, um ein Nutationsbild der reinen transversalen Komponente zu erhalten. Dadurch dass kein Gitter erzeugt wurde, bei dem nur jeder zweite Datenpunkt zur Auswertung verwendet werden kann, beschreiben alle Datenpunkte des Nutationsbildes die verbliebene transversale Magnetisierung und können zur Auswertung herangezogen werden. Des Weiteren werden Nutationsbilder nicht wie Gitter durch Diffusion zerstört, sodass zudem höhere Auflösungen realisiert werden können. Aus Messungen mit unterschiedlich langen Spinlock-Pulsen werden die  $T_{1\rho}$ -Relaxationszeitkonstanten für jede radiale Position ermittelt. Man erhält so auch unter dem Einfluss von Diffusion Relaxationszeitkonstanten (Abb. 48). Der gleichmäßige Abfall der Relaxationszeitkonstanten zu höheren Frequenzen hin ist nicht mehr zu erkennen. Die Ursache für die nun vorhandene wellenförmige Modulation des Profils wird später behandelt (Abb. 50). Die Zuordnung der Relaxationszeitkonstanten zu einer bestimmten Spinlock-Feldstärke unterliegt nun wegen der Diffusion einer gewissen Unschärfe, da die Magnetisierung durch Diffusion während des Spinlocks verschiedener Feldstärken ausgesetzt war.

Für die praktische Durchführung muss zuerst die Pulslänge  $\beta$  des zusammengesetzten 90°-Pulses bestimmt werden. Dazu wird die Pulslänge  $\beta$  des 90°-Pulses variiert und jeweils ein Spektrum vom *on resonance*-Signal mit Quadraturdetektion aufgenommen. Ist die Pulslänge mit maximaler Signalintensität bestimmt, liegen ca. 99 % der Magnetisierung irgendwo in der transversalen Ebene. Zwar kann der Phasenwinkel [45] entnommen werden, diese Angaben beziehen sich jedoch auf das Koordinatensystem der Puls-FCU und nicht auf das der Detektor-FCU. Am schnellsten wird die benötigte Phasenkorrektur PHCOR30 des Detektors experimentell bestimmt, indem man sich die einzelnen Kanäle der Quadraturdetektion getrennt (*unshuffle*) anzeigen lässt

## 6. Messung von Relaxationszeiten im Torus

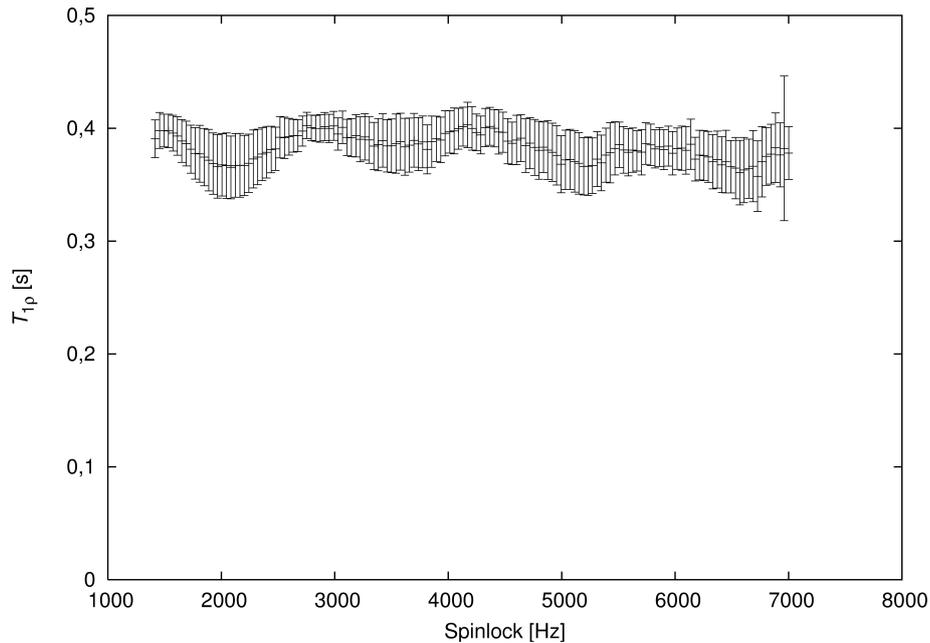
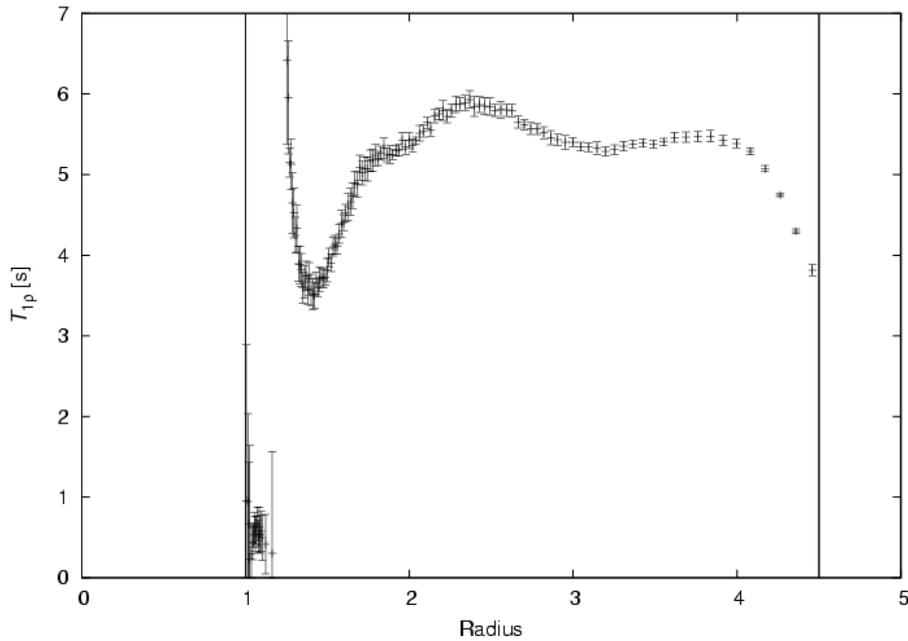


Abbildung 48:  $T_{1\rho}$ -Messung von PEG2000 bei 55 °C und 20 dB Spinlock-Pulsleistung.

und die Phase so lange dreht, bis der zweite Kanal (Imaginärteil für die Fourier-Transformation) nur noch Rauschen zeigt.

Die Phase der Magnetisierung stimmt jetzt mit der Detektorphase überein. Nun werden noch der Spinlock-Puls und die RIPT-Pulse benötigt. Da die Phasenlage des 90°-Pulses abhängig vom Radienverhältnis des Torusdetektors ist, kann es nötig sein, auch diese Pulsphasen zu korrigieren. Zur Überprüfung kann nach dem 90°-Puls einen Spinlock-Puls einstrahlt und ein Spektrum aufgenommen werden. Durch Verändern der Lockphase wird das Spektrum mit maximaler Signalintensität gesucht. Wird der Spinlock senkrecht zur Magnetisierung eingestrahlt, dispergiert die Magnetisierung sehr schnell während des Lockpulses und das Signal ist minimal. Eine maximale Signalintensität wird nur erreicht, wenn der Lockpuls parallel zur Magnetisierung eingestrahlt wird. Alternativ können nach dem 90°-Puls ohne Lock die RIPT-Pulse einstrahlt und beide Kanäle der Quadraturdetektion anschaut werden. Ist der Winkel zwischen Magnetisierung und RIPT-Pulsen nicht genau 90° wird im zweiten Kanal eine Spannung induziert, wodurch sich der *offset* zwischen den beiden Kanälen verändert. Mit diesen Methoden lassen sich die benötigten Phasenkorrekturen recht schnell experimentell ermitteln.

Um eine Störung durch Diffusion sicher ausschließen zu können, wird eine Messung an Aceton durchgeführt (Abb. 49). (Der hierfür verwendete Torus hat eine mit Teflon ausgekleidete Innenwand, wodurch sich der äußere Radius des Probenvolumens auf 4,5 mm reduziert.)

Abbildung 49:  $T_{1\rho}$ -Messung an Aceton.

Selbst nach einem Spinlock von 20 s Dauer ist noch eine deutliche Magnetisierung messbar, sodass davon ausgegangen werden kann, dass wie erwartet keine Gitter erzeugt werden. Die Störung innen am Draht wird durch Fehler des  $90^\circ$ -Pulses erzeugt. Betrachtet man eine Aufnahme der  $z$ -Magnetisierung direkt nach dem  $90^\circ$ -Puls, so erkennt man, dass an dieser Stelle noch sehr deutlich  $z$ -Magnetisierung vorhanden ist (Abb. 50).

Bei der eigentlichen sinnvollen Anwendung einer  $T_{1\rho}$ -Messung an festen Proben liegt die zu messende Zeitkonstante in der Größenordnung von Millisekunden. Dabei tritt diese Störung, wie bei der Messung an PEG2000 zu sehen war, noch nicht in Erscheinung. Erst bei einem sehr langen Spinlock-Puls führt dies zu einer scheinbar schnelleren Relaxation. Die Abweichungen vom idealen  $90^\circ$ -Puls, erkennbar an den noch vorhandenen  $z$ -Magnetisierungsanteilen im restlichen Probenvolumen, bewirken die leichte wellenförmige Modulation des  $T_{1\rho}$ -Profils sowohl bei der PEG2000-Messung als auch beim Aceton.

Bei kleinen, leicht beweglichen Molekülen wie Aceton existieren keine zusätzlichen langsamen Bewegungsabläufe wodurch sich eine unterschiedliche  $T_{1\rho}$ -Relaxation im Vergleich zur  $T_2$ -Relaxation begründen ließe. Deshalb stimmt die im restlichen Probenvolumen gemessene  $T_{1\rho}$ -Relaxationszeitkonstante von Aceton mit einer mit CPMG gemessenen  $T_2$ -Relaxationszeitkonstanten von  $5,46 \pm 0,18$  s gut überein.

Die Verwendung des zusammengesetzten  $90^\circ$ -Pulses an Stelle eines Gitters blendet den Einfluss der Diffusion während der Messung komplett aus. Im Gegensatz zu vielen

## 7. TOCSY

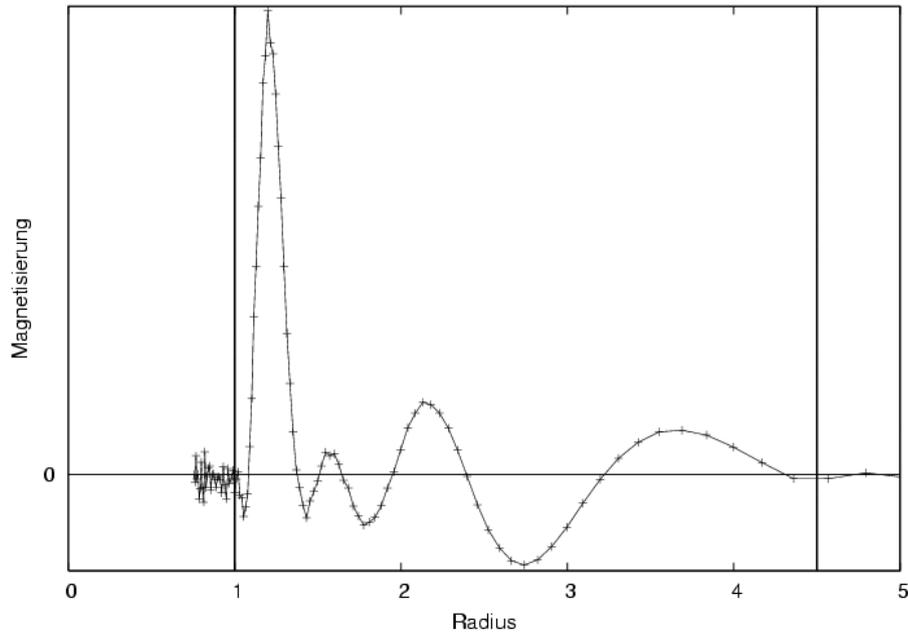


Abbildung 50: Nutationsbild der verbliebenen  $z$ -Magnetisierung nach einem zusammengesetzten  $90^\circ$ -Puls von Aceton.

sonstigen Messungen mit einem Torusdetektor ist dieser mögliche Fehler im gemessenen Nutationsbild nicht sichtbar. Der große Vorteil der Nutationsbildgebung mit einem Torusdetektor mit ihrer visuellen Darstellung von Fehlern wird so umgangen. Ist man in der Lage, bei einer  $T_{1\rho}$ -Messung eine frequenzabhängige Relaxation in Form einer Profilstufe zu beobachten, darf die Diffusion bei der Auswertung nicht vernachlässigt werden.

## 7. TOCSY

Bei der Messung von  $T_{1\rho}$ -Relaxationszeitkonstanten kann es zu Störungen durch Magnetisierungsübertragung kommen. Diese Übertragung macht man sich bei der *total correlation spectroscopy* (TOCSY) zu nutze. Wie bei einem COSY (*correlation spectroscopy*) wird Magnetisierung durch skalare Kopplung übertragen. Betrachtet man ein Spin-System A-B-C-D- so wird bei einem TOCSY nicht nur Magnetisierung des Spin A an den direkt koppelnden Partner B übertragen, sondern auch an die nicht direkt mit A koppelnden Spins C und D.

Das dafür verwendete Pulsprogramm (Abb. 51) ist dem  $T_{1\rho}$ -Pulsprogramm mit dem zusammengesetzten  $90^\circ$ -Puls sehr ähnlich. Es unterscheidet sich lediglich in einer Pause  $t_1$  zwischen dem zusammengesetzten  $90^\circ$ -Puls und dem Spinlock. Während des Spinlocks entwickelt sich, wie auch schon bei der  $T_{1\rho}$ -Messung gesehen, die chemische

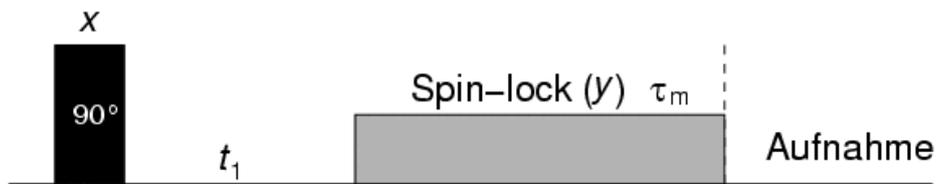


Abbildung 51: TOCSY Pulssequenz.

Verschiebung nicht. In dieser Zeit  $\tau_m$  drehen sich unterschiedliche Spins an einer bestimmten radialen Position mit nahezu gleicher Frequenz um das schwache  $B_1$ -Feld des Spinlocks. Die einzelnen chemischen Verschiebungen der Spins unterscheiden sich im schwachen Magnetfeld nur um wenige Hertz ( $\Delta\nu$ ). So entspricht ein chemischer Verschiebungsunterschied von 10 ppm im starken  $B_0$ -Feld (4,7 T) 2000 Hz, im schwachen Spinlock-Feld mit einer Nutationsfrequenz von 5 kHz nur noch 0,05 Hz. Dadurch wird sozusagen aus jeder Kopplung eine starke Kopplung ( $\Delta\nu \ll J_{(H,H)}$ ), die sich auch während des Spinlocks weiter entwickelt. Abhängig von der Dauer des Spinlocks wird so Magnetisierung von dem Spin A über B an die anderen Spins des Spinsystems übertragen (Abb. 52).

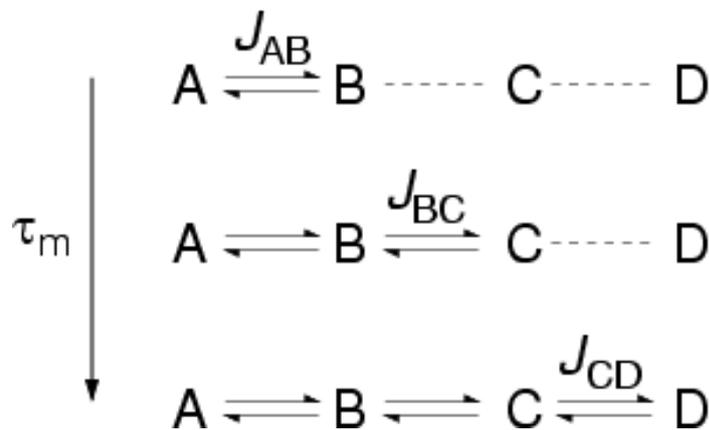


Abbildung 52: Schematische Darstellung des Magnetisierungstrfers entlang einer Kette aus koppelnden Spins in Abhängigkeit der Spinlockdauer  $\tau_m$ .

Neben dem Vorteil, dass ein TOCSY ein ganzes System abbilden kann, besteht ein weiteres Plus in der Signalform. Im Gegensatz zu einem COSY enthält ein TOCSY keine Antiphasensignale, die bei einer Überlagerung von Kreuz- und Diagonalsignalen zu einer Auslöschung führen können, sondern nur positive Signale ohne Dispersionsanteil.

Der Spinlock ermöglicht prinzipiell auch einen inkohärenten Magnetisierungstrfer im rotierenden Koordinatensystem. Bei dem Transfer durch den Raum wird durch *rotating-frame nuclear Overhauser* Effekte (ROEs) Magnetisierung übertragen. Dieser Effekt tritt bei kurzen Spinlock-Pulsen kaum auf und führt, wenn überhaupt, zu Signalen mit entgegengesetzten Vorzeichen.

## 7. TOCSY

Wie Abb. 54 zeigt, kann trotz des inhomogenen  $B_1$ -Feldes eines Torusdetektors ein TOCSY Spektrum aufgenommen werden. Um das Ergebnis mit der Literatur [47]

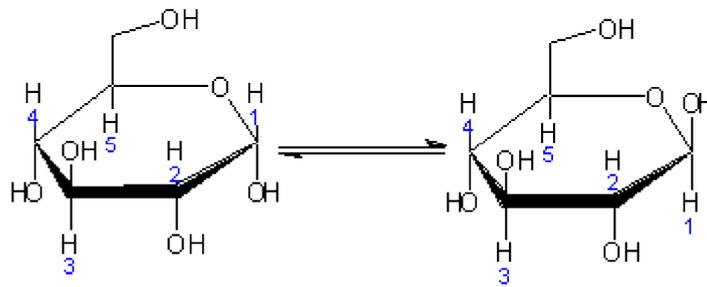


Abbildung 53: In wässriger Lösung stellt sich ein Gleichgewicht von 36%  $\alpha$ -Glucose (links) und 64%  $\beta$ -Glucose (rechts) ein [46].

vergleichen zu können, wurde eine Mischung aus  $\alpha/\beta$ -D-Glucose in  $D_2O$  verwendet (Abb. 53).

Mit Hilfe der Pulsfolge aus Abb. 51 werden in der  $t_1$ -Dimension mittels TPPI (*Time Proportional Phase Incrementation*) und in der  $t_2$ -Dimension mittels Quadraturdetektion 256 phasensensitive Spektren nach einem Spinlock-Puls von 30 ms Dauer bei 25 dB aufgenommen. Nach zweifacher Fourier-Transformation und Phasenkorrektur erhält man das gezeigte Spektrum, welches identisch mit dem Literaturspektrum ist [47]. Bei einer Verschiebung von 4,7 ppm vom Proton 1 der  $\beta$ -D-Glucose sind die beiden Kreuzsignale der Protonen 2 (3,3 ppm) und 3 (3,55 ppm) zu sehen. Auch das Kreuzsignal zwischen den Protonen  $2\beta$  und  $3\beta$  ist sichtbar. Bei der  $\alpha$ -D-Glucose sind die Kreuzsignale der Protonen 2 (3,6 ppm) und 3 (3,8 ppm) an der Stelle des Protons 1 (5,33 ppm) deutlich zu erkennen. Eine genaue Auswertung der Signale zwischen 3,7 ppm und 4 ppm ist ohne höhere  $B_0$ -Feldstärke oder aufwendige Filterfunktionen nicht zu realisieren.

Auch mit inhomogenem  $B_1$ -Feld lassen sich also im Torus TOCSY Spektren aufnehmen. Neben der meist nicht ganz so guten Auflösung, bedingt durch das große Probenvolumen, und  $B_0$ -Feldinhomogenitäten im Vergleich zu einem konventionellen 5 mm Röhrchen ist der einzige wirkliche Nachteil dieser Methode im Fehlen von zusammengesetzten Spinlock-Pulsen wie MLEV-17, WALTZ-16 oder DIPSI-2 zu sehen. Durch die Verwendung eines Dauerpulses ist die Anregungsbandbreite des Spinlocks deutlich schmaler und es kann zu mangelnder *off resonance*-Anregung und dadurch zu einem schlechterem Magnetisierungstransfer kommen. Dennoch ermöglicht diese Pulssequenz erstmals die Aufnahme von 2-dimensionalen Spektren mit einem Torusdetektor und somit auch von TOCSY Spektren unter den extremen Bedingungen, die mit dem Torusautoklav erzeugt werden können.

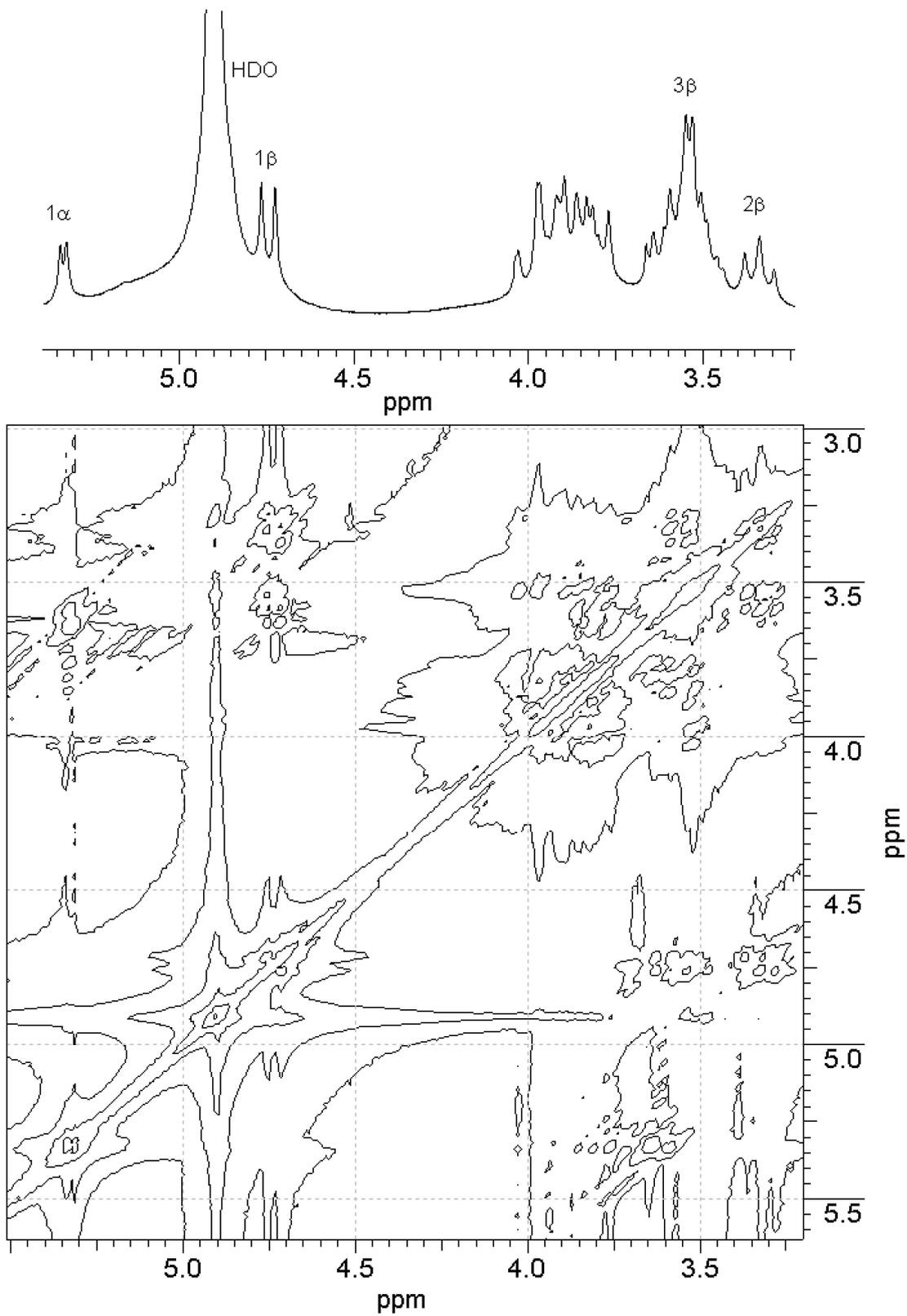


Abbildung 54: Ausschnitt eines TOCSY-Spektrums von  $\alpha/\beta$ -D-Glucose in  $D_2O$ . 30 ms Spinlock mit 25 dB.

## 7. TOCSY

## 8. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der methodischen Entwicklung der bildgebenden Relaxationszeitmessung mit Torusdetektoren. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt:

- Die baulichen und elektronischen Eigenschaften des Standard-Torusprobenkopfes wurden dahin gehend verbessert, dass die Pulsleistung, die in die Probe eingebracht wird, mehr als verdoppelt wurde. Dadurch liefert der Torusdetektor ein intensiveres und rauschärmeres NMR-Signal als zuvor.
- Für die Erforschung von Treibladungen wurde der Probenkopf mit einer Kühlung versehen und der Torusdetektor an die besonderen Anforderungen bei der Untersuchung von Sprengstoffen angepasst.
- Mit der an die Grenzen der jetzigen Spektrometerhardware beschleunigten RIPT-Pulsfolge sind erstmals Nutationsbilder mit 1k Datenpunkten und somit mit noch höherer Ortsauflösung realisierbar. Diese Beschleunigung ermöglicht jetzt auch die Messung von sehr kleinen Diffusionskonstanten mittels NYGROFI bis hinab zu  $1 * 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ .
- Es wurde eine Methode zur orts aufgelösten  $T_2$  Messung entwickelt, die nur das inhomogene  $B_1$ -Feld des Torusdetektors benötigt. Dabei zeigt sich, dass Diffusion bei dem jetzigen Torusdesign auf Grund von  $B_0$ -Feldinhomogenitäten eine  $T_2$  Bestimmung behindert. Die Ursprünge der Feldinhomogenitäten konnten eindeutig gezeigt werden. Ohne den Einfluss von Diffusion ermöglicht diese Methode erstmals die orts aufgelöste Messung von transversaler Relaxation im Torus, wobei diese Art auch auf andere Spulentypen mit einem inhomogenen  $B_1$ -Feld übertragbar ist.
- Es wurden zwei Methoden zur Bestimmung von Relaxation im rotierenden Koordinatensystem vorgestellt. Die Methode über Magnetisierungsgitter hat gegenüber der Methode mit dem zusammengesetzten  $90^\circ$ -Puls den Vorteil der exakteren Pulswinkel, unterliegt jedoch auch stärker der Störung durch Diffusion. Mit beiden Methoden ist es möglich  $T_{1\rho}$  bei einer homogenen Probe direkt für eine Vielzahl von Spinlock-Feldstärken in einem Experiment zu bestimmen. Darüber hinaus ist bei inhomogenen Proben die orts aufgelöste Messung durchführbar.
- Erstmals wurde im Torus ein zweidimensionales Spektrum aufgenommen. Durch die Kombination eines zusammengesetzten  $90^\circ$ -Pulses mit einem inhomogenen

Spinlock gelang es ein 2D-TOCSY Spektrum, mit vergleichbarer Qualität wie in einem konventionellen NMR-Röhrchen, aufzunehmen. Diese hier entwickelte Pulsfolge ermöglicht die Aufnahme von TOCSY Spektren auch unter den extremen Bedingungen, wie sie mit dem Torusautoklav erzeugt werden können. Wird die Spinlock-Dauer in der Pulsfolge verlängert, ergibt sich zusätzlich die Möglichkeit der Aufnahme eines 2D-ROESY Spektrums, mit dessen Hilfe Wechselwirkungen durch den Raum untersucht werden können.

## 9. Ausblick

Mit der Erweiterung der Aufnahmetechnik von Magnetisierungsgittern auch auf die transversale Komponente ist in dieser Arbeit ein universelles Konzept zur Erlangung von  $90^\circ$ -,  $180^\circ$ - und  $270^\circ$ -Pulsen in Torusdetektoren geschaffen worden. Dies ermöglicht die Entwicklung von weiteren Aufnahmesequenzen für 2D-Spektren im Torus.

Die jetzt zur Verfügung stehenden Messmethoden erlaubt die Untersuchung von Materialeigenschaften in hochviskosen Medien. Dabei ermöglicht die  $T_{1\rho}$ -Messung die Bestimmung der molekularen Beweglichkeit und der Korrelationszeit im Bereich niedriger Frequenzen. In Kombination mit dem Torusautoklav lässt sich so z. B. das Quellverhalten von Polymeren oder ionischen Flüssigkeiten mit überkritischem Kohlendioxid untersuchen.

Dies zusammen bietet die Möglichkeit das Einsatzspektrum von Torusdetektoren deutlich zu erweitern.

## A. Pulsprogramme

Die folgenden Pulsprogramme sind für ein Bruker DRX-Spektrometer geschrieben und können, wie in Kapitel 5.4 gezeigt, leicht für die DMX-Version umgeschrieben werden.

### A.1. $T_1$ -Messung mit RIPT

```
; "/u/exp/stan/nmr/lists/pp/zz_t1_2d"
; T1-SR-Messung 2D

define pulse px;
define loopcounter tdov;

"px=1u"                ; dwell-pulse, "Puls" zum Aufnehmen eines Datenpunktes
"tdov=td"

1 ze

start,  d1              ; Relaxations-Wartezeit

    100u pl1:f1         ; "power level" PL1 fuer Kanal F1 einstellen
    100u pl2:f2         ; "power level" PL2 fuer Kanal F2 einstellen
    100u reset:f2 reset:f1 ; Kanale F1 und F2 initialisieren

    de1
    de2 adc ph31 syrec
    de ph30:r

satt,  de              ; Saettigung
      3u:e
      (p1 ph1):f2 :e
lo to satt times 1100

vd:e                  ; variable Wartezeit

ifg,  de              ; Mutationsbild (Interferogramm)
      px:x            ; einen Datenpunkt aufnehmen
      3u:e
```

## A. Pulsprogramme

```
(p1 ph1):f2 :e      ; RIPT-Puls
lo to ifg times tdov

10u
rcyc=start

2s wr #0 if #0 ivd

lo to 1 times td1
exit

; ----- Phasenprogramm fuer Bilder

ph1 = 0 2 1 3 ; Phase fuer RIPT-Pulse
ph30 = 0 2 1 3 ; Receiver-Phase
ph31 = 0
;d1 : Relaxations-Verzoegerung (z.B. 5xT1)
;p1 : Pulslaengen-Inkrement (dwell time)
;TD : Anzahl der Datenpunkte des Interferogramms
;vd : Evolutionszeiten
;NS : Anzahl der Aufnahmen
;d3 : Wartezeit zwischen den RIPT-Pulsen (d)
;TD1: Anzahl der Experimente
```

## A.2. $T_2$ -Messung mit RIPT

```
; "/u/exp/stan/nmr/lists/pp/zz_t2"
; Pulsprogramm fuer T2-Messung mit RIPT 2D

define pulse px;
define loopcounter tdp;
define loopcounter tdov;
efine loopcounter tdov2;

"px=1u"          ; dwell-pulse
"tdp=td/7"
"tdov2=tdp*2";
```

```

"tdov=tdp*4"

1 ze

start, d1                ; Relaxations-Wartezeit

    100u pl1:f1           ; "power level" PL1 fuer Kanal F1 einstellen
    100u pl2:f2           ; "power level" PL2 fuer Kanal F2 einstellen
    100u reset:f2 reset:f1 ; Kanäle F1 und F2 initialisieren

de1
de2 adc ph31 syrec
de ph30:r

praep, d3
    px:x
    3u:e
    (p1 ph1):f2 :e
lo to praep times tdp

vd:e                    ; variable Wartezeit

inv, d3                 ; Refokussieren
    px:x
    3u:e
    (p1 ph2):f2 :e
lo to inv times tdov2

vd:e                    ; variable Wartezeit

ifg, d3                 ; Nutationsbild (Interferogramm)
    px:x                 ; einen Datenpunkt aufnehmen
    3u:e
    (p1 ph3):f2 :e      ; RIPT-Puls
lo to ifg times tdov

10u

```

## A. Pulsprogramme

```
rcyc=start
```

```
2s wr #0 if #0 ivd
```

```
lo to 1 times td1
```

```
exit
```

```
; ----- Phasenprogramm fuer Gitter: Minimum 2-scans ergibt 1 Gitter
```

```
ph1 = 2 0 3 1 0 2 1 3 ; Phase fuer Praep-Pulse
```

```
ph2 = 0 2 1 3 2 0 3 1 ; Phase fuer Refokussierung
```

```
ph3 = 2 2 3 3 0 0 1 1 ; Phase für RIPT-Pulse
```

```
ph30 = 2 0 3 1 0 2 1 3 ; Receiver-Phase
```

```
ph31 = 0
```

### A.3. $T_2$ -Messung, chemisch selektiv

```
;zz_t2_3d
```

```
;Messung von T2, chemisch selektiv
```

```
;3D sequence
```

```
\#include <Avance.incl>
```

```
"l0=0"
```

```
"l1=td2/4"
```

```
"l2=td2/2"
```

```
aqseq 321
```

```
1 ze
```

```
2 d1
```

```
(3u ph1):f1 ; Phase fuer Praeparation einstellen
```

```
praep,
```

```
    p1
```

```
    1u
```

```

lo to praep times l1

vd                ; variable Wartezeit

(3u ph2):f1       ; Phase fuer Refokussierung einstellen
ref,
    p1
    1u
lo to ref times l2

vd                ; variable Wartezeit

(3u ph3):f1       ; Phase fuer Aufnahme einstellen

nut,
    p1
    1u
lo to nut times l0

go=2 ph31

30m mc #0 to 2
    F2QF(iu0)
    F1PH(ivd,ru0)

exit

ph1 = 0 2  2 0  1 3  3 1 ; Praeparationspuls
ph2 = 2 0  0 2  3 1  1 3 ; Refokussierung
ph3 = 0 0  2 2  1 1  3 3 ; Aufnahmepuls
ph31 = 2 0  0 2  3 1  1 3 ; Receiver
; Aufnahme F3 = QSIM, F2 = QF (Anzahl Nutationsdatenpunkte)
; F1 = TPPI (Anzahl Experimente)
; NS n*2

```

#### A.4. $T_{1\rho}$ -Messung mit zusammengesetztem $90^\circ$ -Puls

```
; "/u/exp/stan/nmr/lists/pp/zz_t1rho_2d"
; Pulsprogramm fuer T1rho-Messung mit composite Puls 2D

define pulse px;
define loopcounter tdov;

"px=1u"                ; dwell-pulse, "Puls" zum Aufnehmen eines Datenp.
"tdov=td"

1 ze

start, d1

100u pl1:f1            ; "power level" PL1 fuer Kanal F1 einstellen
  100u pl2:f2          ; "power level" PL2 fuer Kanal F2 einstellen
  100u reset:f2 reset:f1 ; Kanale F1 und F2 initialisieren

de1
de2 adc ph31 syrec
de ph30:r

3u:e                  ; 90 Grad Puls
(p1 ph1):f2 :e
3u:e
(p1*2 ph2):f2 :e
3u:e
(p1*2 ph3):f2 :e
3u:e
(p1*2 ph4):f2 :e
3u:e
(p1*2 ph5):f2 :e

10u pl3:f2            ; Lock Power
(vp ph7:r):f2 :e     ; variabler Lockpuls
```

#### A.4. $T_{1\rho}$ -Messung mit zusammengesetztem $90^\circ$ -Puls

```

10u pl2:f2                ; RIPT-Power

ifg,    d3                ; Nutationsbild (Interferogramm)
        px:x              ; einen Datenpunkt aufnehmen
        3u:e
        (p2 ph6:r):f2 :e  ; RIPT-Puls
lo to ifg times tdov

10u
rcyc=start

2s wr #0 if #0 ivp

lo to 1 times td1
exit

; ----- Phasenprogramm

ph1 =      0  0  2  2  1  1  3  3 ; 90 Grad Puls
ph2 = (36) 12 12 21 21 30 30  3  3 ;      "
ph3 = (36) 18 18 27 27  0  0  9  9 ;      "
ph4 = (36) 21 21 30 30  3  3 12 12 ;      "
ph5 =(360) 225 225 315 315 45 45 135 135 ;      "
ph6 = (36) 14 32 23  5 32 14  5 23 ; RIPT-Phase
ph7 = (36) 23 23 32 32  5  5 14 14 ; Lock-Phase
ph30 = (36) 14 14 23 23 32 32  5  5 ; Receiver, y-Magnetisierung
;ph30 = (36) 14 32 23 5 32 14  5 23 ; Receiver, z-Magnetisierung
ph31 = 0
;p11:  Aufnahme Kanal
;p12:  RIPT/Composite Power
;p13:  Lock Power
;p1:   Composite-Puls
;p2:   RIPT-Puls
;vp:   Lock vpliste anlegen
; PHCOR6 = PHCOR7

```

## A.5. TOCSY

```
; "/u/exp/stan/nmr/lists/pp/zz_tocsy"
; Pulsprogramm fuer 2D-TOCSY

1 ze

2 d1
3 10u pl1:f1

3u
(p1 ph1) ; 90 Grad Puls
3u
(p1*2 ph2)
3u
(p1*2 ph3)
3u
(p1*2 ph4)
3u
(p1*2 ph5)

d0 ; t1

10u pl11:f1 ; Lock Power
(p3 ph7:r) ; Lock

go=2 ph31:r ; Spektrum aufnehmen

d1 mc #0 to 2 F1PH(ip1 & ip2*9 & ip3*9 & ip4*9 & ip5*90, id0)
exit

; ----- Phasenprogramm fuer 90° Composite Puls

ph1 = 0 2 2 0 1 3 3 1;
ph2 = (36) 12 21 21 12 30 3 3 30;
```

```

ph3 = (36) 18 27 27 18 0 9 9 0;
ph4 = (36) 21 30 30 21 3 12 12 3;
ph5 =(360) 225 315 315 225 45 135 135 45;

ph7 = (36) 23 32 23 32 5 14 5 14 ; Lock
ph31 =      0 2 2 0 1 3 3 1
;pl1 : f1 channel - power level for pulse (default)
;pl11: f1 channel - power level for TOCSY-spinolock
;p1:   Composite pulse
;p3:   Lock pulse
;d0 : incremented delay (2D) [3 usec]
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;d12: delay for power switching [20 usec]
;in0: 1/SW = 2*DW
;nd0: 1
;NS: 8 * n
;td1: number of experiments
;FnMODE: TPPI
; PHCOR7 einstellen

```

## A. Pulsprogramme

## B. AU-Makros

Die folgenden AU-Makros dienen der Dateiausgabe der gemessenen Daten um sie mit einem C++ Programm weiterverarbeiten zu können. Läuft die Spektrometer Software (XWIN-NMR) auf einem PC mit Linux Betriebssystem (*little endian* Bytereihenfolge) und nicht auf einem SGI Rechner (*big endian* Bytereihenfolge), ist bei der Ausgabe der FID-Daten die Bytereihenfolge umzuwandeln (s. FIDWERTE).

Werden die Daten in einem 2D-Datensatz aufgenommen und daraus jeweils eine einzelne Reihe in einen temporären 1D-Datensatz extrahiert, ist die Umwandlung der Bytereihenfolge nicht mehr erforderlich (s. FIDWERTE-2D).

Für die chemisch selektive  $T_2$ -Messung werden die aufgenommenen Daten einmal Fourier-transformiert und liegen danach im so genannten *subcube*-Format vor (Einzelheiten s. Bruker *processing*-Handbuch). Die Extraktion der *on resonance*-Datenpunkte erfolgt mit FIDWERTE-3D.

### B.1. FIDWERTE

```
// Autor: Peter Trautner
#include<stdio.h>
#include<stdlib.h>

char pathname[100], pathname2[100];
FILE *fp, *fp2;
long c, zaehler = 0;
long x;
float puls, dummy1;

typedef union {
    unsigned char Var_array[3];
    long x;
} Zahl;

Zahl wert;
unsigned char dummy[3];

GETCURDATA

FETCHPAR ("TD", &zaehler);
```

## B. AU-Makros

```
x = 0;

sprintf (pathname, "/u/data/%s/nmr/%s/%d/fid", user, name, expno);
sprintf (pathname2, "/u/data/%s/nmr/%s/%d/1a", user, name, expno);

fp = fopen (pathname, "r");
fp2= fopen (pathname2, "w");

if (fp != NULL) {
    for (c = 1; c <= zaehler; c++) {
        fread (&wert.Var_array[0], 4, 1, fp);
        dummy[0]=wert.Var_array[0];
        dummy[1]=wert.Var_array[1];
        wert.Var_array[0]=wert.Var_array[3];
        wert.Var_array[1]=wert.Var_array[2];
        wert.Var_array[2]=dummy[1];
        wert.Var_array[3]=dummy[0];

        fprintf (fp2, "%ld\n", wert.x);
    }
    fclose (fp);
}
fprintf(fp2, "--Parameter--\n");

FETCHPAR ("P 1", &puls);
fprintf(fp2, "%f\t\t; DPW Pulsinkrement [u]\n", puls);

FETCHPAR ("D 3", &dummy1);
fprintf(fp2, "%f\t\t; DX Wartezeit zwischen RIPT-Pulsen [u]\n", dummy1*1e6);

FETCHPAR ("D 2", &dummy1);
fprintf(fp2, "%f\t\t; Evolutionszeit [s]\n", dummy1);

fprintf(fp2, "%d\t\t\t; Gesamtzahl aller Punkte der drei Teilexp.\n", zaehler);

fprintf(fp2, "%f\t\t\t; Praeparations-Puls [u]\n", zaehler/5*puls);
```

```
fclose (fp2);
```

```
QUIT
```

## B.2. FIDWERTE-2D

```
// Autor: Jörg Stadler
```

```
#include<stdio.h>
```

```
#include<stdlib.h>
```

```
int anz;
```

```
char pathname[100], pathname2[100];
```

```
FILE *fp, *fp2;
```

```
long c, zaehler = 0;
```

```
long x;
```

```
float puls, dummy1, delay;
```

```
typedef union {
```

```
    unsigned char Var_array[3];
```

```
    long x;
```

```
} Zahl;
```

```
Zahl wert;
```

```
unsigned char dummy[3];
```

```
GETCURDATA
```

```
FETCHPAR ("TD", &zaehler);
```

```
FETCHPAR1S("TD", &anz);
```

```
i1=0;
```

```
    TIMES(anz)
```

```
        i1 ++;
```

```
        RSER(i1,-1,1)
```

```
            x = 0;
```

```
sprintf (pathname, "%s/data/%s/nmr/~TEMP/1/fid",disk, user);
```

```
sprintf (pathname2,"%s/data/%s/nmr/%s/%d/%da",disk, user, name,expno,i1);
```

```
Show_status(pathname2);
```

## B. AU-Makros

```
fp = fopen (pathname, "r");
fp2= fopen (pathname2, "w");

if (fp != NULL) {
    for (c = 1; c <= zaehler; c++) {
        fread (&wert.Var_array[0], 4, 1, fp);
        fprintf (fp2, "%ld\n", wert.x);
    }
    fclose (fp);
}
fprintf(fp2, "--Parameter--\n");

FETCHPAR ("P 1", &puls);
fprintf(fp2, "%f\t\t; DPW Pulsinkrement [u]\n", puls);

FETCHPAR ("D 3", &dummy1);
fprintf(fp2, "%f\t\t; DX Wartezeit zwischen RIPT-Pulsen [u]\n", dummy1*1e6);

FETCHPAR ("D 2", &dummy1);
fprintf(fp2, "%f\t\t; Evolutionszeit [s]\n", dummy1);

fprintf(fp2, "%d\t\t\t; Gesamtzahl aller Punkte der drei Teilexp.\n", zaehler);

fprintf(fp2, "%f\t\t\t; Praeparations-Puls [u]\n", zaehler/5*puls);

fclose (fp2);
END
QUIT
```

## B.3. FIDWERTE-3D

```
// Autor: Jörg Stadler
#include <math.h>
#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>
```

```

FILE *fpin, *fpout;
char infile[100], outfile[100];
int row1[16384];
int td2 = 128;
int td1 = 12;
int si = 4096;
int xdim3 = 1024; // entspricht Bruker procs
int xdim2 = 32; // entspricht Bruker proc2s
int xdim1 = 2; // entspricht Bruker proc3s
long start = 0;
long step = 0;
int i, j;

typedef union {
    unsigned char Var_array[3];
    long x;
} Zahl;

Zahl wert;
unsigned char dummy[3];

GETCURDATA

FETCHPARS("SI", &si); // S = F3
FETCHPAR1S("TD", &td2); // 1S = F2
FETCHPAR3S("TD", &td1); // 3S = F1
FETCHPARS("XDIM", &xdim3);
FETCHPAR1S("XDIM", &xdim2);
FETCHPAR3S("XDIM", &xdim1);
sprintf (infile, "%s/data/%s/nmr/%s/%d/pdata/%d/3rrr", disk, user, name,\
        expno, procno);

fpin=fopen(infile,"rb");

for (i=0; i < td1; i++) //alle Experimente (F1)
{
    sprintf (outfile, "%s/data/%s/nmr/%s/%d/%da",disk, user, name,\

```

## B. AU-Makros

```
        expno,i);
fpout=fopen(outfile,"wb");

start = (si / 2 * xdim2 *xdim1) // auf SI/2 springen 'on resonance'
+ i%xdim1 * xdim3*xdim2 // Schicht F1 springen
+ floor(i/xdim1) * si*td2*xdim1; // Block F1 springen

fseek(fpin,start*sizeof(int),SEEK_SET);
for (j=1; j <= td2; j++) // alle Nut. Pulse (F2)
{
    fread(&wert.Var_array[0],sizeof(int),1,fpin);
    fprintf(fpout,"%ld\n",wert.x);
    if (j % xdim2 ==0) {
        step = si*xdim2*xdim1 - (xdim2-1)*xdim3 -1; // Block
        fseek(fpin,step*sizeof(int),SEEK_CUR);
    } else
    {
        step = xdim3 - 1; // Zeile
        fseek(fpin,step*sizeof(int),SEEK_CUR);
    }
}

fclose(fpout);
}
fclose(fpin);
END
```

# Abbildungsverzeichnis

1.	Radiale Magnetisierungsverteilung im thermischen Gleichgewicht im Torusdetektor. Zentralleiter links <1 mm, äußerer Zylinder rechts >5 mm.	5
2.	Radiale Magnetisierungsverteilung nach einem Puls im Torusdetektor.	5
3.	Modifizierter Aufbau des Standard-Torusprobenkopfes von Dr. Trautner, Beschriftung s. Text.	7
4.	Applikator, mit dessen Hilfe der Torus ohne Entfernen der Probenkopfkappe und des Dewars einfach gewechselt werden kann.	9
5.	Modifizierter Torusdetektor mit dünnem Innendraht zur Analyse von Treibladungen.	10
6.	Zweigeteilter Torusdeckel für die Untersuchung explosionsgefährlicher Proben.	10
7.	Schaltbild der Probenkopfelektronik für induktives <i>matching</i> mit nur einem <i>tuning</i> -Kondensator (T).	11
8.	Schaltbild der Probenkopfelektronik für kapazitives <i>matching</i> .	12
9.	Nutationsbild eines leeren Torusdetektors. Deutlich sind die Artefakte durch Festkörpersignale der Probenkopfelektronik zu sehen.	13
10.	Festkörpersignal der Probenkopfelektronik von einem Bruker $^1\text{H}\{\text{X}\}$ <i>widebore</i> Probenkopf.	14
11.	Spektrale Dichtefunktion in Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Taumelbewegungen.	17
12.	Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstanten von der Korrelationszeit.	17
13.	Pulsfolge für die Inversions-Erholungs-Methode.	18
14.	Pulsfolge für ein Hahn-Echo.	19
15.	Pulsfolge für die CPMG-Methode.	20
16.	Pulsfolge für die Messung von $T_{1\rho}$ .	21
17.	Nutationsexperiment	23
18.	Interferogramm eines Nutationsexperiments (a), Fourier-Transformation (b), Umrechnung der Nutationsfrequenz in eine radiale Position (c), Umrechnung von Intensität in Magnetisierung. Nutationsbild (d).	24
19.	RIPT-Pulsfolge	25
20.	Nutationsbild eines Treibladungskorns mit einer Linienbreite von 7 kHz. Innerer Lochdurchmesser 1 mm, Außendurchmesser ca. 3 mm. Aufgenommen mit der RIPT-Sequenz.	27
21.	Nutationsbild des selben Treibladungskorns aus Abb. 20. Aufgenommen über Einzelspektren.	27

22.	Nutationsbild eines anderen Treibladungskorns mittels Einzelspektren. . . . .	28
23.	Inverses Nutationsbild des Treibladungskorns aus Abb. 22 durch Zusatz einer Wasser/Tensid Mischung mittels RIPT. $d$ ist die Wartezeit vor der Aufnahme eines Datenpunktes, dessen Erhöhung zu einer $T_2$ -gewichteten Aufnahme führt und so die Störung durch das Festkörpersignal reduziert. . . . .	29
24.	Phasenzyklus für eine Quadraturdetektion einer Magnetisierung in der $yz$ -Ebene. Die Detektorphase ist in beiden Fällen $+y$ . Präparations- und Detektionspulsphase sind entgegengesetzt; die gemessene Signalintensität $I(\omega_1 t_p)$ setzt sich aus $I(\omega_1 t_p) = M_z * \sin \omega_1 t_p + M_y * \cos \omega_1 t_p$ zusammen (a), Präparations- und Detektionspulsphase sind gleich; $I(\omega_1 t_p) = M_z * \sin \omega_1 t_p - M_y * \cos \omega_1 t_p$ (b). $\omega_1$ Nutationsgeschwindigkeit, $t_p$ Pulsdauer, $M_y, M_z$ Magnetisierungskomponente. . . . .	30
25.	Interferogramme beider <i>scans</i> für die Aufnahme eines $z$ -Magnetisierungsgitters. 1. <i>scan</i> Nutationsecho (a), 2. <i>scan</i> (b). . . . .	31
26.	$z$ -Magnetisierungsgitter berechnet aus den zwei Einzelaufnahmen aus Abbildung 25. . . . .	32
27.	Koordinatensysteme der beiden FCU-Kanäle. Puls und Detektionskanal besitzen während der Pulsfolge eine feste Winkelbeziehung zueinander, der Winkel kann jedoch abhängig von den Aufnahmeparametern (z. B. <i>receiver gain</i> ) variieren. . . . .	34
28.	Bildgebende SR-Pulsfolge. Nach der Sättigung mittels einer Reihe von Einzelpulsen ( <i>pulse burst</i> ) und teilweiser Relaxation in der Zeit $\tau$ wird ein Nutationsbild der relaxierten $z$ -Magnetisierung mit der RIPT-Pulsfolge aufgenommen. . . . .	38
29.	$T_1$ -Messung an einem Treibladungskorn (mit zusätzlichen Löchern bei 1,7 mm) mittels der Sättigungs-Erholungs-Methode und der RIPT-Sequenz. Dargestellt sind die nach einer Sättigung und unterschiedlicher Wartezeit relaxierte Magnetisierung. . . . .	39
30.	$T_1$ -Relaxationszeitkonstanten, berechnet für jede radiale Position aus den Einzelbildern aus Abb. 29 sowie der Mittelwert aller $T_1$ -Werte und dessen Standardabweichung. . . . .	39
31.	$T_1$ -Relaxationszeitkonstanten, berechnet aus chemisch selektiven Messungen mit Einzelspektren sowie der Mittelwert und dessen Standardabweichung. . . . .	40
32.	Pulsfolge zur Messung von $T_2$ -Relaxationszeitkonstanten. . . . .	41

33.	Simulation der Pulssequenz ohne Diffusionseinfluss ( $M_0 = 1$ , $T_1 = 3$ s, $T_2 = 1$ s, $\tau = 1$ s, $r_{min} = 1$ mm, $r_{max} = 5$ mm). <i>On resonance</i> -Magnetisierung direkt nach den Präparationspulsen (A), Magnetisierung nach der ersten Evolutionszeit (B), Magnetisierung nach den Refokussierungspulsen (C), Magnetisierung nach der zweiten Evolutionszeit (D). . . . .	42
34.	$y$ -Magnetisierungsgitter von Polyethylenglycoldimethylether (PEG2000, $M = 530,66$ g/mol, Schmp. 52-55 °C) nach unterschiedlichen Evolutionszeiten. . . . .	43
35.	$T_2$ -Zeitkonstanten für PEG2000, berechnet aus Magnetisierungsgittern wie in Abb. 34, bei verschiedenen Temperaturen. . . . .	44
36.	Funktionsplot der Gleichung (14) für eine $y$ -Magnetisierung im Torus in Abhängigkeit von $\Omega$ . $T_1 = 3$ s, $T_2 = 1$ s, $M_0 = 1$ , $\tau = 0.1$ s . . . . .	46
37.	$^1\text{H}$ -Spektrum der Glycerin/Wasser-Mischung. Für die $T_2$ -Messung wird die Transmitterfrequenz auf das Maximum des CH-Multipletts eingestellt. 47	47
38.	$y$ -Magnetisierungsgitter für eine $T_2$ -Messung berechnet aus dem Integral über das CH-Multiplett von Glycerin in der Glycerin/Wasser-Mischung für verschiedene Evolutionszeiten $\tau$ . . . . .	48
39.	Radial orts aufgelöste Berechnung der $T_2$ -Relaxationszeitkonstanten aus dem Integral über das CH-Multiplett von Glycerin ohne Berücksichtigung von Diffusion. . . . .	48
40.	$y$ -Magnetisierungsgitter für eine $T_2$ -Messung berechnet aus dem <i>on resonance</i> -Signalanteil des CH-Multipletts von Glycerin in der Glycerin/Wasser-Mischung für verschiedene Evolutionszeiten $\tau$ . . . . .	49
41.	Radial orts aufgelöste Berechnung der $T_2$ -Relaxationszeitkonstanten aus dem <i>on resonance</i> -Signalanteil des CH-Multipletts von Glycerin ohne Berücksichtigung von Diffusion. . . . .	49
42.	Vergleich zwischen Messung und Simulation nach einer Evolutionszeit von zweimal 20 ms und zweimal 200 ms. . . . .	51
43.	Nutationsbild eines mit Aceton gefüllten Torusdetektors mit einem zusätzlichen konstanten $z$ -Gradienten. Durch den Gradienten haben die Magnetisierungen entsprechend ihrer $z$ -Position im Torus eine unterschiedliche Präzessionsfrequenz. . . . .	53
44.	Nutationsbild von Aceton mit einem zusätzlichen konstanten $z$ -Gradienten im Torusautoklav. . . . .	55
45.	$T_{1\rho}$ -Messung von PEG2000 bei 55 °C und 20 dB Spinlock-Pulsleistung. 57	57

46.	Halblogarithmische Auftragung des $A$ -Faktors gegen die Pulsleistung und der theoretische Verlauf nach Gleichung (15). . . . .	58
47.	Auftragung von $T_{1\rho}$ gegen die Spinlock-Frequenz (PEG2000). Wie die noch folgende Vergleichsmessung zeigen wird (Abb. 48), ist hier der Diffusionseinfluss als scheinbar schnellere Relaxation bei höheren Frequenzen zu erkennen. . . . .	58
48.	$T_{1\rho}$ -Messung von PEG2000 bei 55 °C und 20 dB Spinlock-Pulsleistung.	60
49.	$T_{1\rho}$ -Messung an Aceton. . . . .	61
50.	Nutationsbild der verbliebenen $z$ -Magnetisierung nach einem zusammengesetzten 90°-Puls von Aceton. . . . .	62
51.	TOCSY Pulssequenz. . . . .	63
52.	Schematische Darstellung des Magnetisierungstransfers entlang einer Kette aus koppelnden Spins in Abhängigkeit der Spinlockdauer $\tau_m$ . . .	63
53.	In wässriger Lösung stellt sich ein Gleichgewicht von 36% $\alpha$ -Glucose (links) und 64% $\beta$ -Glucose (rechts) ein [46]. . . . .	64
54.	Ausschnitt eines TOCSY-Spektrums von $\alpha/\beta$ -D-Glucose in D <sub>2</sub> O. 30 ms Spinlock mit 25 dB. . . . .	65

## Literatur

- [1] BAUSTERT, I. C., OLDHAM, M., SMITH, T. A. D., HAYES, C., WEBB, S. ET AL.: *Optimized MR imaging for polyacrylamide gel dosimetry*. Physics in Medicine and Biology, 45(4): S. 847–858, 2000.
- [2] KROCKEL, L., POSER, R. und SCHWAGELE, F.: *Microbially induced changes of the relaxation times of intact eggs - Low resolution nuclear magnetic resonance measurements (NMR)*. Fleischwirtschaft, 81(11): S. 113–116, 2001.
- [3] THEBAUDIN, J. Y., LEFEBVRE, A. C. und DAVENEL, A.: *Determinatoin of the cooking rate of starch industrial sauces: comparison of nuclear magnetic resonance relaxometry and rheological methods*. Science des Aliments, 18(3): S. 283–291, 1998.
- [4] PEPPAS, N. A. und BRANNONPEPPAS, L.: *Water diffusion and sorption in amorphous macromolecular systems and foods*. Journal of Food Engineering, 22(1-4): S. 189–210, 1994.
- [5] ASSINK, R. A., CELINA, M. und MINIER, L. M.: *Condition Monitoring of a Thermally Aged Elastomer by  $^1\text{H-NMR}$   $T_2$  Relaxation Measurements of Solvent-Swelled Samples*. Journal of Applied Polymer Science, 86: S. 3636–3641, 2002.
- [6] KLINKENBERG, M., BLÜMLER, P. und BLÜMICH, B.:  *$^2\text{H-NMR}$  Imaging of Stress in Strained Elastomers*. Macromolecules, 30: S. 1038–1043, 1997.
- [7] LAWS, D. D., BITTER, H.-M. L. und JERSCHOW, A.: *Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie in der Chemie*. Angewandte Chemie, 114: S. 3224–3259, 2002.
- [8] BARTH, P. und HAFNER, S.: *Material Property NMR Imaging of Cross-Linked Polymers Based on Longitudinal Relaxation in the Rotation Frame*. Macromolecules, 29: S. 1655–1659, 1996.
- [9] HYDE, T. M., GLADDEN, L. F., MACKLEY, M. R. und GAO, P.: *Quantitative nuclear-magnetic-resonance imaging of liquids in swelling polymers*. Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry, 33(11): S. 1795–1806, 1995.
- [10] KENNY, J. C., MCBRIERTY, V. J., RIGBI, Z. und DOUGLASS, D. C.: *Carbon Black Filled Natural Rummer. 1. Structural Investigations*. Macromolecules, 24: S. 436–443, 1991.

- [11] CHAUMETTE, H., GRANDCLAUDE, D., TEKELY, P. und CANET, D.: *Characterisation of Cross-Linked Rubber Materials via Proton Rotation-Frame Relaxation Measurements*. The Journal of Physical Chemistry A, 105: S. 8850–8856, 2001.
- [12] ANOARDO, E., HAUSER, C. und KIMMICH, R.: *Low-frequency molecular dynamics studied by spin-lock field cycling imaging*. Journal of Magnetic Resonance, 142(2): S. 372–378, 2000.
- [13] KIMMICH, R., BARENZ, J. und WEIS, J.: *Spin-Lock Field-Cycling Imaging Relaxometry*. Journal of Magnetic Resonance, Series A, 117: S. 228–234, 1995.
- [14] MALVENAU, C. ÜBJ DFBOIJJ, GRANDCLAUDE, D. und CANET, D.: *Nuclear Relaxation Time Images by Radiofrequency Field Gradients Applied to the Study of Solvent Permeation into Polymeric Materials*. Journal of Magnetic Resonance, 150: S. 214–218, 2001.
- [15] CHAUMETTE, H., GRANDCLAUDE, D. und CANET, D.: *Rotating-frame spin-lattice relaxation time imaging by radiofrequency field gradients: visualization of strained crosslinked natural rubbers*. Journal of Magnetic Resonance, (163): S. 469–373, 2003.
- [16] NIESSEN, H. G., TRAUTNER, P., BACKHAUSEN, R. und WOELK, K.: *Recent Developments in Toroid Cavity Autoclave Engeneering*. Concepts in Magnetic Resonance Part B, 16B(1): S. 15–21, 2003.
- [17] NIESSEN, H. G.: *Überkritisches Kohlendioxid als Reaktionsmedium für die Katalyse*. Doktorarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2002.
- [18] TRAUTNER, P. und WOELK, K.: *Improved strategies for NMR diffusion measurements with magnetization-grating rotating-frame imaging*. Physical Chemistry Chemical Physics, 4(24): S. 5973–5981, 2002.
- [19] TRAUTNER, P.: *Schnelle Nutationsbildgebung zur präzisen und chemisch selektiven NMR-Messung von Diffusion und Relaxation in fluiden Materialien*. Doktorarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2001.
- [20] WOELK, K., RATHKE, J. W. und KLINGLER, R. J.: *Rotating-frame nmr microscopy using toroid cavity detectors*. Journal of Magnetic Resonance Series A, 105(1): S. 113–116, 1993.

- [21] NIESSEN, H. G., TRAUTNER, P., WIEMANN, S. ET AL.: *The toroid cavity autoclave for high-pressure and variable-temperature in situ nuclear magnetic resonance studies*. Review of Scientific Instruments, 73(3): S. 1259–1266 Part 1, 2002.
- [22] WIEMANN, S.: *Der Torushohlraumautoklav – Ein NMR-Detektor für Messungen unter extremen Bedingungen*. Doktorarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1998.
- [23] WOELK, K., TRAUTNER, P., NIESSEN, H. G. und GERALD II, R. E.: *RIDE'n RIPT–ring down elimination in rapid imaging pulse trains*. Journal of Magnetic Resonance, 159: S. 209–214, 2002.
- [24] FUKUSHIMA, E. und ROEDER, S. B. W.: *Spurious Ringing in Pulse NMR*. Journal of Magnetic Resonance, 33: S. 199–203, 1979.
- [25] BENESI, A. J. und ELLIS, P. D.: *An Analysis of the Offset Dependence of Artifact Suppression Pulse Sequences*. Journal of Magnetic Resonance, 78: S. 511–518, 1988.
- [26] ZHANG, S., WU, X. und MEHRING, M.: *Elimination of ringing effects in multiple-pulse sequences*. Chemical Physics Letters, 173(5,6): S. 481–484, 1990.
- [27] MURALI, N. und KRISHNAN, V.: *A Primer for Nuclear Magnetic Relaxation in Liquids*. Concepts in Magnetic Resonance Part A, 17A(1): S. 86–116, 2003.
- [28] CLARIDGE, T. D.: *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*. Pergamon, 1 Auflage, 1999.
- [29] WOESSNER, D. E.: *Effects of Diffusion in Nuclear Magnetic Resonance Spin-Echo Experiments*. The Journal of Chemical Physics, 34(6): S. 2057–2061, 1961.
- [30] ASSINK, R. A., LANG, D. P. und CELINA, M.: *Condition monitoring of a thermally aged hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB)/isophorone diisocyanate (IPDI) elastomer by nuclear magnetic resonance cross-polarization recovery times*. Journal of Applied Polymer Science, 81(2): S. 453–459, 2001.
- [31] KOMOROSKI, R. A., Hg.: *High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk*, Band 7 von *Methods in Stereochemical Analysis*. VCH Publishers, Inc., 1986.

- [32] JURGA, J., WOZNIAK-BRASZAK, A., FOJUD, Z. und JURGA, K.: *Proton longitudinal NMR relaxation of poly(p-phenylene sulfide) in the laboratory and the rotating frames*. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 25(1-3): S. 47–52, 2004.
- [33] CHAUMETTE, H., GRANDCLAUDE, D., BRONDEAU, J., WERBLOW, L. und CANET, D.: *Rotating-frame spin-lattice relaxation measurements ( $T_{1\rho}$ ) with weak spin-locking fields in the presence of homonuclear dipolar coupling*. Molecular Physics, 101(12): S. 1919–1926, 2003.
- [34] ANOARDO, E., GALLI, G. und FERRANTE, G.: *Fast-Field-Cycling NMR: Applications and Instrumentation*. Applied Magnetic Resonance, 20: S. 365–404, 2001.
- [35] *Field Cycling NMR Relaxometry Review of Technical Issues and Applications*. Stelar s.r.l., Mede (PV), Italy, 2001.
- [36] HARRIS, R. K., KOWALEWSKI, J. und DE MENEZES, S. C.: *International Union of Pure and Applied Chemistry Physical Chemistry Division Commission on Molecular Structure and Spectroscopy - Parameters and symbols for use in nuclear magnetic resonance (IUPAC recommendations 1997)*. Magnetic Resonance in Chemistry, 26(2): S. 145–149, 1997.
- [37] METZ, K. R. und BOEHMER, J. P.: *Technique for Rapid Rotating-Frame Imaging*. Magnetic Resonance Imaging, 6 (Suppl. 1): S. 53, 1988.
- [38] METZ, K. R., BOEHMER, J. P., BOWERS, J. L. und MOORE, J. R.: *Rapid rotating-frame imaging using an FR pulse train (RIPT)*. Journal of Magnetic Resonance B, 104: S. 152–161, 1994.
- [39] RAULET, R., GRANDCLAUDE, D., HUMBERT, F. und CANET, D.: *Fast NMR Imaging with  $B_1$  Gradients*. Journal of Magnetic Resonance, 124: S. 259–262, 1997.
- [40] TORREY, H. C.: *Transient Nutation in Nuclear Magnetic Resonance*. Physical Review, 76: S. 1059–1068, 1949.
- [41] WOELK, K. und RATHKE, J. W.: *Composite  $90^\circ$  and  $180^\circ$  pulses to compensate for radiofrequency gradients in toroid nmr detectors*. Journal of Magnetic Resonance Series A, 115(1): S. 106–115, 1995.

- [42] LEHNHOF, E.: *Bestimmung des Torusfaktors für die Nutationsbildgebung im Torus-Hohlraumdetektor*. Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1997.
- [43] WOELK, K.: *Torus Factor - The Relationship Between Radiofrequency Field and Radial Position in Toroid Cavity Probes*. Journal of Magnetic Resonance, 146: S. 157–164, 2000.
- [44] WOELK, K., ZWANK, B. L., TRAUTNER, P., LEHNHOF, E., BARGON, J. ET AL.: *Finite-difference approach for the high-precision analysis of rotating-frame diffusion images*. Journal of Magnetic Resonance, 145(2): S. 276–290, 2000.
- [45] WOELK, K.: *NMR-Spektroskopie und NMR-Mikroskopie mit Torushohlraumdetektoren*. Habilitationsschrift, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1998.
- [46] BEYER, H. und WALTER, W.: *Lehrbuch der Organischen Chemie*. S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 22. Auflage, 1991.
- [47] GÜNTHER, H.: *NMR Spektroskopie*. Georg Thime Verlag Stuttgart - New York, 3. Auflage, 1992.



## Poster & Vorträge

### Poster

- Peter Trautner, **Jörg Stadler**, Heiko G. Niessen, and Klaus Woelk  
*Investigating the Properties of Fluid Materials with Toroid Cavity Relaxometry, Diffusiometry, and Imaging*  
43<sup>rd</sup> Experimental NMR Conference, Pacific Grove, Kalifornien, USA, 14.-19. April 2002
- Peter Trautner, Heiko G. Niessen, **Jörg Stadler**, and Klaus Woelk  
*Toroid cavity in situ NMR techniques for the investigation of fluid material dynamics*  
Bunsentagung 2002 - „Kern- und Elektronenspins als dynamische und kinetische Sonden“, Potsdam, 9.-11. Mai 2002
- Klaus Woelk, Peter Trautner Heiko G. Niessen und **Jörg Stadler**  
*Materialwissenschaftliche Untersuchungen mit modernen NMR-Imaging-Methoden*  
3. Kooperationstag Chemie - ChemCologne, Köln 19. Juli 2002
- **Jörg Stadler**, Peter Wasserscheid, Heiko G. Niessen, Peter Trautner, Klaus Woelk und Ralph Giernoth  
*Investigating Ionic Liquids by in situ NMR-Spectroscopy and IR Spektroskopie*  
Green Solvents for Catalysis–Environmentally Benign Reaction Media, Bruchsal, 13.-16. Oktober 2002
- Klaus Woelk, Thorsten Jonischkeit und **Jörg Stadler**  
*Magnetresonanz-Reaktor für Chemie und Materialforschung*  
Hannovermesse, Hannover, 7.-12- April 2003
- **Jörg Stadler**, and Klaus Woelk  
*Spin-Lock Experiments in the Largely Non-uniform  $B_1$  Fields of Toroid Cavity Detectors*  
45<sup>rd</sup> Experimental NMR Conference, Pacific Grove, Kalifornien, USA, 18.-23. April 2004

## Vorträge

- *NMR Messungen im Torushohlraumautoklaven zur Dynamik moderner Lösungsmittel*  
22. NRW-Frühjahrssymposium Magnetische Resonanz,  
Dortmund, 26. März 2002
- *T<sub>2</sub>-Bestimmung im Torushohlraumdetektor*  
Seminar über spezielle Themen der Physikalischen Chemie, Rheinische-Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn,  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, 31. Januar 2003
- *Relaxationsmessung im Torushohlraumdetektor*  
Seminar über spezielle Themen der Physikalischen Chemie, Rheinische-Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn,  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, 5. Dezember 2003

# Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich herzlich bei:

Prof. Dr. Klaus Woelk, der mir die Möglichkeit gegeben hat einen besonderen Bereich der NMR-Spektroskopie kennen zu lernen. Neben seiner sehr guten Betreuung und seiner Art komplexe Sachverhalte einfach und plastisch zu erklären werden mir besonders die Gespräche und Diskussionen über Themen aller Art in Erinnerung bleiben.

Prof. Dr. Joachim Bargon für die Ermöglichung dieser Arbeit, die gewährten Freiheiten und das Vertrauen in meine Person.

Dr. Peter Trautner, Dr. Heiko Nießen und Thorsten Jonischkeit für ihr wissenschaftliches Interesse, ihre stete Hilfsbereitschaft und die vielen Diskussionen im „blauen Salon“, die entscheidend zur Qualität und dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Rolf Backhausen und Peter Königshoven deren feinmechanisches Können und ihre schnelle Hilfsbereitschaft erst den Bau und die Verbesserungen der verwendeten Probenköpfe ermöglicht haben.

Herrn Béla Missura, Herrn Werner Wendler und Herrn Reinhold Fligg für die schnelle Hilfe bei allen technischen Problemen.

Herrn Martin Böhmer für die Hilfe bei elektrotechnischen Fragen und Herrn Karl-Heinz Langen für die Anfertigung der benötigten Glasgeräte.

Den Mitgliedern der Abteilung Bargon für die freundliche Arbeitsatmosphäre und eine gute Zusammenarbeit.

Thorsten Jonischkeit für die kritische Durchsicht und Korrektur dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt meiner Freundin Karin und meinen Eltern, die mir mit ihrer Unterstützung über so manche Frustration hinweg geholfen haben.