

Möglichkeiten der Miniaturisierung der NMR für in-situ Anwendungen

Vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

Dissertation

von
Dipl.-Phys. Thomas Geilke
aus Lünen

Referent: PD Dr. rer. nat. G. Neue
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. A. Geiger

Tag der mündlichen Prüfung: Freitag, der 10. Juli 1998

Die Arbeiten zu dieser Dissertation wurden unter der Leitung von Herrn

PD Dr. rer. nat. G. Neue

in der Zeit von Dezember 1991 bis Februar 1995
am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Universität Dortmund angefertigt.

Herrn PD Dr. Neue danke ich für die interessante Aufgabenstellung, viele nützliche Diskussionen, die großzügige Unterstützung und sein stetes persönliches Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Ganz besonders danke ich ihm nicht zuletzt dafür, daß er während der Zeit meiner Weiterbildung und der nachfolgenden Berufstätigkeit auch noch nach Feierabend bereit war, diese Arbeit zu betreuen.

Herrn Prof. Dr. Geiger danke ich für die Übernahme des Korreferates und sein Interesse an dieser Dissertation.

Allen Kollegen des Lehrstuhles PC II, und hier insbesondere der Arbeitsgruppe Neue, danke ich für das gute Arbeitsklima und die angenehme Zusammenarbeit.

Meine Frau und liebste Kollegin Silke Willamowski möchte ich hier besonders herzlich erwähnen.

Danke für alles!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Themenstellung	1
2	Grundlagen der NMR	3
2.1	Kernmagnetisierung	3
2.2	Kernspinresonanz	7
2.2.1	Hochfrequenzpulse	8
2.3	Blockschaltbild eines NMR-Spektrometers	10
3	Theoretische Aspekte für in-situ Anwendungen der NMR	13
3.1	Möglichkeiten der Miniaturisierung	13
3.1.1	Konventionelle Technik	13
3.1.2	Mechanisch detektierte NMR	20
3.2	NMR-Signale bei Anwesenheit chemischer Reaktionen	30
3.2.1	Spektren	30
3.2.2	Darstellung der Signale durch Wavelets	40
4	Experimentelle Durchführung und Diskussion der Ergebnisse	43
4.1	Verwendete Spektrometer	43
4.2	Entwicklung einer miniaturisierten NMR-Sonde	43
4.2.1	90MHz-Probenkopf	43
4.2.2	Miniaturisierung des Magneten	47
4.2.3	15MHz-Probenkopf	55
4.2.4	Praktische Aspekte für die in-situ Anwendung als Sonde	58
4.3	Ausblick: Weitere Miniaturisierung durch mechanisch detektierte NMR	60
4.4	Beobachtung schneller Vorgänge	63
4.4.1	Darstellung als Wavelettransformierte	65
5	Zusammenfassung	75

Anhang	77
Programmlistings	77
Abbildungsverzeichnis	81
Literaturverzeichnis	83

Kapitel 1

Einleitung und Themenstellung

Seit der Entdeckung der NMR vor gut 50 Jahren [1,2] geht die Entwicklung einerseits dahin, mit immer stärkeren Magnetfeldern eine immer höhere Empfindlichkeit zu erreichen. Das hat zur Folge, daß die Apparaturen eine gewisse Baugröße nicht unterschreiten können. Mit der Etablierung der Technik wurde die NMR im Laufe der Zeit auch als Routinemeßverfahren zum Beispiel zur Überwachung von Produktionsabläufen der chemischen Industrie eingesetzt.

Auch der Einsatz als Sonde, bei denen ein Teil der Apparatur sozusagen in die Probe eingebracht wird und nicht umgekehrt, ist zum Beispiel bei der Anwendung für geologische Zwecke bekannt [3].

In-situ Beobachtungen chemischer Reaktionen sind eine wichtige Anwendung, sowohl im Labor als auch beim routinemäßigen Überwachen von Prozessen.

Um eine Sonde in beliebigen Apparaturen einsetzen zu können, sollte sie aber möglichst klein gestaltet sein. In der vorliegenden Arbeit wird die Entwicklung einer in-situ NMR-Sonde diskutiert.

Die Schritte zur Miniaturisierung wurden aufgeteilt. Zunächst wurde als Vorversuch ein Probenkopf in einem 5mm-Glasröhrchen aufgebaut, wie es als Probenröhrchen in der hochauflösenden Flüssigkeits-NMR Verwendung findet. Dieser Probenkopf enthielt zunächst nur den Resonanzkreis aus Probenspule und Kondensator. Mit diesem Aufbau sollte die praktische Realisierbarkeit kleiner Probenspulen getestet werden.

Der nächste Schritt in Richtung auf eine kompakte Sonde war nun die Integration eines Magnetsystems, das das äußere Feld liefern sollte, in die Sonde selbst und eines Probenkopfes, der nicht nur den Probenresonanzkreis, sondern auch die Schaltung zum tuning (der Einstellung der Resonanzfrequenz) und matching (der Anpassung der Impedanz auf 50Ω) enthielt.

Zur Auswertung von NMR-Signalen in Anwesenheit chemischer Reaktionen wird eine andere Methode als die übliche FOURIER-Transformationsspektroskopie vorgestellt und auf Beispielmessungen angewendet. Bei diesen Messungen wird das Reorientierungsverhalten von N,N-Dimethylacetamid betrachtet, das bei der FOURIER-Spektroskopie zu relativ komplizierten Übergangsspektren führt, wobei

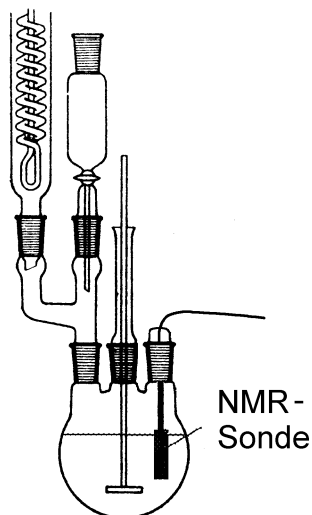


Abbildung 1.1: Anwendungsbeispiel für eine NMR-Sonde

zur Interpretation dieser Spektren ein Modell der Bewegung benötigt wird.

Die Auswertung mit Wavelets ist dagegen ein Werkzeug, mit dem es möglich ist, modellfrei die zeitliche Entwicklung verschiedener Spezies direkt abzulesen (vgl. hierzu [4]).

Abschließend wird in dieser Arbeit als Ausblick auf weitere Möglichkeiten der Miniaturisierung von NMR-Apparaturen eine alternative Möglichkeit zur mechanischen Detektion [5–10] von Kernresonanzsignalen angerissen und mit den bisher üblichen Methoden der Detektion mittels eines winzigen Kantilevers und eines Interferometers verglichen. Der Kantileveraufbau, der im wesentlichen einen mechanischen Schwingkreis darstellt, wird dabei durch eine elektronisch simulierte Feder mit weitgehend frei einstellbaren Parametern ersetzt. Ein Bestandteil der hierzu verwendeten Regelschleife ist eine Miniaturlichtschranke, die gleichzeitig das mechanisch empfindliche – und dadurch aufwendig zu stabilisierende – Interferometer ersetzt.

Kapitel 2

Grundlagen der NMR

Im folgenden wird ein kurzer Abriß über die Grundlagen der kernmagnetischen Resonanz dargestellt. Eine ausführlichere Darstellung findet sich in verschiedenen Lehrbüchern und Monographien, von denen ich an dieser Stelle die Referenzen [11] und [12] besonders erwähnen möchte.

2.1 Kernmagnetisierung

Die Meßmethode der Kernmagnetischen Resonanz (NMR, Nuclear Magnetic Resonance) beruht auf der Tatsache, daß die meisten Atomkerne einen von Null verschiedenen Kernspin \hat{I} besitzen. Mit diesem Spin, als dessen klassisches Analogon man sich den Eigendrehimpuls des Kerns vorstellen kann, ist ein magnetisches Moment $\hat{\mu}$ verbunden. Der Zusammenhang zwischen Kernspin \hat{I} und magnetischem Moment $\hat{\mu}$ ist gegeben durch:

$$\hat{\mu} = \gamma_I \hbar \hat{I} \tag{2.1}$$

- γ_I : gyromagnetisches Verhältnis des Kerns
- $\hat{\mu}$: Operator des magnetischen Moments des Kerns
- \hbar : $h/2\pi$, h : PLANCKsches Wirkungsquantum
- \hat{I} : Kernspinoperator, $\hat{I} = (\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z)$

Mit einem äußeren Magnetfeld $\vec{B} = (0, 0, B_0)$ können die Spins in Wechselwirkung treten. Je nach Ausrichtung des magnetischen Momentes ergibt sich dabei der die Wechselwirkung beschreibende HAMILTONoperator zu:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\hat{\mu} \cdot \vec{B} \\ &= -\gamma_I \hbar \hat{I} \cdot \vec{B} \\ &= -\gamma_I \hbar \hat{I}_z B_0 \end{aligned} \tag{2.2}$$

Beschreibt man die Zustände der Spins durch eine Orthonormalbasis $|Im\rangle$ aus Eigenfunktionen zu \hat{I}^2 und \hat{I}_z mit:

$$\hat{I}^2|Im\rangle = I(I+1)|Im\rangle \quad (2.3)$$

$$\hat{I}_z|Im\rangle = m|Im\rangle \quad (2.4)$$

\hat{I}^2 : Quadrat des Kernspinoperators

m : magnetische Kernspinquantenzahl, $m \in \{-I, -I+1, \dots, I-1, I\}$

so ergibt die Lösung der SCHRÖDINGERGleichung

$$\hat{H}|Im\rangle = E_m|Im\rangle \quad (2.5)$$

E_m : zu m gehörender Energie-Eigenwert

$(2I+1)$ mögliche diskrete Energiewerte E_m , mit

$$E_m = -\gamma_I \hbar m B_0 \quad (2.6)$$

Die Energieniveaus E_m sind also äquidistant, der Abstand zweier benachbarter Niveaus beträgt:

$$\Delta E = \gamma_I \hbar B_0 \quad (2.7)$$

ΔE : Abstand benachbarter Energieniveaus

Diese Aufspaltung der Energieniveaus eines Kernspins im äußeren Magnetfeld ist als ZEEMAN-Effekt bekannt. Mit der Definition $\Delta E = \hbar\omega_0$ und der Auswahlregel für magnetische Dipolübergänge $\Delta m = \pm 1$ ergibt sich folgende Resonanzbedingung:

$$\omega_0 = \gamma_I B_0 \quad (2.8)$$

ω_0 : LARMORfrequenz

Für die Bewegung eines freien Spins \hat{I} gilt folgende Bewegungsgleichung:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\hat{I}}{dt} = [\hat{H}, \hat{I}] = -\gamma_I \hbar [\hat{I} \vec{B}, \hat{I}] \quad (2.9)$$

$$\Leftrightarrow \frac{d\hat{I}}{dt} = \gamma_I \hat{I} \times \vec{B} \quad (2.10)$$

Diese Gleichung hat dieselbe Form wie die klassische Bewegungsgleichung eines magnetischen Dipols $\vec{\mu}$ im Feld \vec{B} :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma_I \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (2.11)$$

Betrachten wir ein Ensemble von Spins mit der Quantenzahl I in einem Magnetfeld $\vec{B} = (0, 0, B_0)$ im BOLTZMANN-Gleichgewicht bei der Temperatur T , so gilt für die Besetzungszahl n_i des Energieniveaus E_i :

$$n_i \sim e^{E_i/kT} \quad (2.12)$$

und es ergibt sich für die makroskopische Magnetisierung $\vec{M} = (0, 0, M_0)$ dieser Probe:

$$M_0 = N \gamma_I \hbar \frac{\sum_{m=-I}^I m e^{m \gamma_I \hbar B_0 / kT}}{\sum_{m=-I}^I e^{m \gamma_I \hbar B_0 / kT}} \quad (2.13)$$

- M_0 : Magnetisierung der Probe
- N : numerische Spindichte, Anzahl der Kerne pro Volumeneinheit, $N = \frac{1}{V} \sum_i n_i$
- k : BOLTZMANNkonstante
- T : absolute Temperatur der Probe

Für übliche Temperaturen und Magnetfeldstärken gilt die Hochtemperaturnäherung $\gamma \hbar B_0 / (kT) \ll 1$, so daß man in diesem Fall schreiben kann:

$$M_0 = \frac{N \gamma_I^2 \hbar^2 B_0}{kT} \frac{\sum_{m=-I}^I m^2}{2I+1} = \frac{N \gamma_I^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT} B_0 = \chi_0 B_0 \quad (2.14)$$

- χ_0 : magnetische Suszeptibilität der Probe

Diese Temperaturabhängigkeit $M_0 \sim T^{-1}$ ist als das CURIESche Gesetz bekannt:

$$\chi_0 = \frac{N\gamma_I^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT} \quad (2.15)$$

Betrachtet man die makroskopische Magnetisierung der Probe, so folgt aus (2.10):

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} \quad (2.16)$$

Für ein ungestörtes System im thermischen Gleichgewicht gilt $\vec{M} \parallel \vec{B}$, damit verschwindet das Kreuzprodukt und \vec{M} bleibt konstant. Wird aber die Gleichgewichtsmagnetisierung um einen Winkel ϑ aus der Gleichgewichtslage parallel zu \vec{B} ausgelenkt, so ist die Lösung von (2.16) eine Präzessionsbewegung von \vec{M} um die Richtung von \vec{B} mit der LARMORfrequenz ω_0 , und der halbe Öffnungswinkel des Präzessionskegels beträgt ϑ :

$$\vec{B} = (0, 0, B_0) \quad (2.17)$$

$$\vec{M}(0) = (0, M_0 \sin \vartheta, M_0 \cos \vartheta) \quad (2.18)$$

$$\Rightarrow \vec{M}(t) = (M_0 \sin \vartheta \sin(\omega_0 t), M_0 \sin \vartheta \cos(\omega_0 t), M_0 \cos \vartheta) \quad (2.19)$$

Im Realfall wird sich eine Magnetisierung, die aus ihrer Gleichgewichtslage herausgedreht worden ist, in diese Lage zurückbewegen. In einfacher Näherung beschreibt man diese Relaxation durch zwei Zeitkonstanten T_1 und T_2 .

T_1 beschreibt den Wiederaufbau der z -Komponente, T_2 den Zerfall der Querkomponenten in x - und y -Richtung.

(2.16) wird dadurch zu:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma_I M_y B_0 - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma_I M_x B_0 - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{(M_z - M_0)}{T_1} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Faßt man die beiden Querkomponenten zu einer komplexen Zahl $M_+ = M_x + iM_y$ zusammen, so ergibt die Lösung dieser BLOCHSchen Gleichungen bei z.B. einer Auslenkung um $\pi/2$ auf die x -Achse zur Zeit $t = 0$, also Anfangsbedingungen $M_z(0) = 0$ und $M_+(0) = M_0$:

$$\begin{aligned}
 M_z(t) &= M_0(1 - e^{-t/T_1}) \\
 M_+(t) &= M_0 e^{-t/T_2} e^{-i\omega t} \\
 \Rightarrow M_x(t) &= M_0 e^{-t/T_2} \cos(\omega t) \\
 M_y(t) &= -M_0 e^{-t/T_2} \sin(\omega t)
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

2.2 Kernspinresonanz

Das grundlegende Problem der Spektroskopie ist es, die Energieabstände ΔE eines Systems auszumessen. Dies kann nichtresonant durch Messen irgendeiner beobachtbaren Größe, die eine (bekannte) Funktion der Energiedifferenz ist, erfolgen, oder aber resonant durch Stören des Systems mit Hilfe von Strahlung. Im folgenden wird die resonante Version beschrieben.

Die Frequenzen im Fall der Kernspinresonanz liegen in der Größenordnung zwischen etwa 2kHz (Protonen im Erdmagnetfeld) und einigen hundert MHz. Die elektronischen Geräte zur Erzeugung und Messung dieser Frequenzen sind so genau, daß die hieraus zu erwartende Ungenauigkeit der Frequenz $\Delta\nu$ sehr viel kleiner ist als die Resonanzfrequenz $\nu_0 = \omega_0/(2\pi)$. Es läßt sich zeigen, daß wegen der niedrigen Energie $h\nu_0 = \hbar\omega_0$ der Quanten und der hohen Schmalbandigkeit der Frequenz eine sehr hohe Zahl von Photonen pro Frequenzintervall erzeugt werden, woraus folgt, daß induzierte Absorption und Emission von Quanten die spontane Emission weit übertreffen. In diesem Fall kann das Strahlungsfeld klassisch beschrieben werden.

Solange die Resonanzbedingung $\Delta E = \hbar\omega_0$ nicht erfüllt ist, ist die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Niveaus sehr gering, in Resonanz dagegen wird stimulierte Absorption und Emission erreicht. Die Besetzungszahldifferenz der Energieniveaus führt dabei zu einer meßbaren Nettoabsorption der eingestrahlten Energie.

2.2.1 Hochfrequenzpulse

Der Wechselwirkungsoperator eines eingestrahlten Hochfrequenzpulses der Frequenz $\nu = \omega/2\pi$ läßt sich darstellen als:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{rf} &= -\hat{\mu} \cdot \vec{B}_1(t) \\ &= -\gamma_I \hbar \hat{I} \cdot \vec{B}_1(t)\end{aligned}\quad (2.22)$$

Mit:

$$\vec{B}_1(t) = 2(B_{1x}, B_{1y}, B_{1z}) \cos(\omega t) \quad (2.23)$$

folgt daraus:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{rf} &= -\hat{\mu} \cdot \vec{B}_1(t) \\ &= -\gamma_I \hbar \hat{I} \cdot \vec{B}_1(t) \\ &= -\gamma_I \hbar 2 \cos(\omega t) (\hat{I}_x B_{1x} + \hat{I}_y B_{1y} + \hat{I}_z B_{1z})\end{aligned}\quad (2.24)$$

Definiert man die Schiebeoperatoren \hat{I}_+ und \hat{I}_- durch

$$\hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y \quad (2.25)$$

so gilt:

$$\hat{I}_\pm |Im\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m \pm 1)} |Im \pm 1\rangle \quad (2.26)$$

Weiterhin gelten die Vertauschungsregeln:

$$[\hat{I}_x, \hat{I}_y] = i\hat{I}_z \quad (2.27)$$

$$[\hat{I}_y, \hat{I}_z] = i\hat{I}_x$$

$$[\hat{I}_z, \hat{I}_x] = i\hat{I}_y$$

und

$$[\hat{I}_x, \hat{I}^2] = [\hat{I}_y, \hat{I}^2] = [\hat{I}_z, \hat{I}^2] = 0 \quad (2.28)$$

Damit läßt sich (2.24) schreiben als:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{rf} &= -\hat{\mu} \cdot \vec{B}_1(t) \\ &= -\gamma_I \hbar \cos(\omega t) ((B_{1x} - iB_{1y})\hat{I}_+ + (B_{1x} + iB_{1y})\hat{I}_- + 2B_{1z}\hat{I}_z) \end{aligned} \quad (2.29)$$

Wendet man diesen HAMILTON-Operator auf einen Übergang zweier benachbarter Niveaus an, so folgt:

$$\begin{aligned} \langle Im | \hat{H}_{rf} | I(m \pm 1) \rangle &= \\ &= \gamma_I \hbar \cos(\omega t) (\langle Im | (B_{1x} \pm iB_{1y}) \hat{I}_{\mp} | I(m \pm 1) \rangle) \end{aligned} \quad (2.30)$$

Das bedeutet, daß das eingestrahelte Wechselfeld senkrecht zum äußeren Magnetfeld polarisiert sein muß, damit es Übergänge erzeugen kann. Somit befindet sich das Spinsystem während des Pulses nicht in Eigenzuständen von I_z .

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann das Wechselfeld also zum Beispiel in x -Richtung gewählt werden. Man kann zeigen, daß ein solches linear polarisiertes \vec{B}_1 -Feld, wie es beispielsweise in einem Solenoid erzeugt wird, in zwei gegensinnig zirkular polarisierte Anteile zerlegt werden kann, wobei nur der Anteil, der sich gleichsinnig mit der Präzession der Magnetisierung bewegt, wirksam ist.

In einem Koordinatensystem KS' , das im festen Laborsystem KS mit der Kreisfrequenz ω mit dieser wirksamen Komponente um die z -Achse mitrotiert, scheint diese Komponente stillzustehen und für die Zeitableitung der Magnetisierung in KS gilt:

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)' = \frac{d\vec{M}}{dt} - \omega \times \vec{B} \quad (2.31)$$

$$= \gamma \vec{M} \times \vec{B}_{eff} \quad (2.32)$$

\vec{B}_{eff} : effektives Feld, $\vec{B}_{eff} = (B_1, 0, (B_0 - \omega/\gamma_I))$

Für $\omega = \omega_0 = \gamma_I B_0$ verschwindet die z' -Komponente des effektiven Feldes, und die Magnetisierung spürt im rotierenden Koordinatensystem nur noch eine

statische Komponente B_1 in x' -Richtung. Die Magnetisierung bewegt sich in KS' in diesem Fall mit der Kreisfrequenz $\omega_1 = \gamma_I B_1$ um die x' -Richtung (Nutation).

Das bedeutet nun aber nichts anderes, als daß mit Hochfrequenzpulsen in Resonanz die Magnetisierung aus ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt werden kann. Die Dauer der Einstrahlung und die Amplitude des Wechselfeldes bestimmen dabei den Auslenkungswinkel.

2.3 Blockschaltbild eines NMR-Spektrometers

Ein NMR-Spektrometer ist im allgemeinen folgendermaßen aufgebaut:

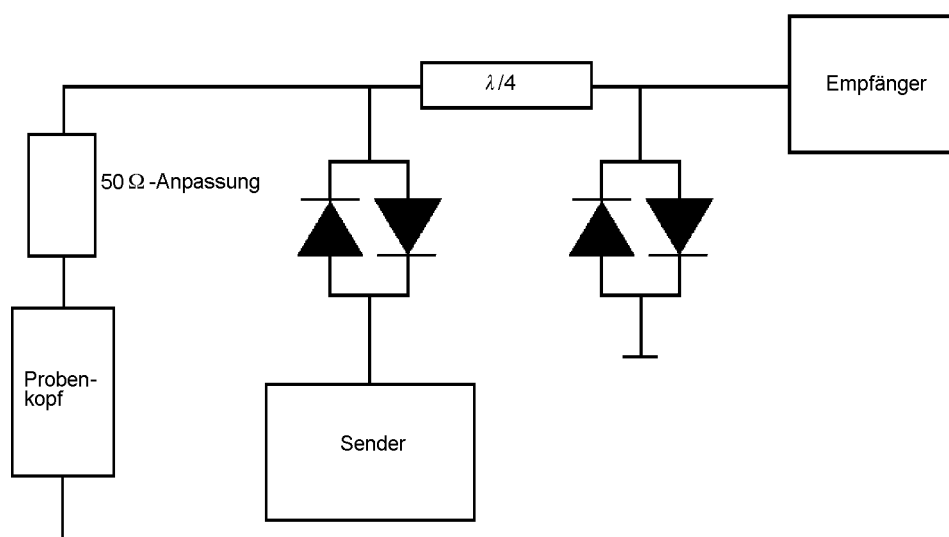


Abbildung 2.1: Blockschaltbild eines NMR-Spektrometers

Ein Hochfrequenzsender liefert die in ihrer Zeitdauer einstellbaren Pulse geeigneter Hochfrequenz. Da die Ausgangsimpedanz der gebräuchlichen Sender und die Eingangsimpedanz üblicher Verstärker auf 50Ω eingestellt ist, muß die Impedanz des Resonanzkreises im Probenkopf mit einer Anpassungsschaltung auf diesen Wert transformiert werden. Damit der Anregungspuls aus dem HF-Sender nicht in den Vorverstärker gelangt und damit den Empfänger zerstören würde, blockt ein Paar gekreuzter Dioden, die gegen Masse geschaltet sind, den Puls vor dem Vorverstärker ab. Das in seiner Intensität wesentlich schwächere Antwortsignal der Probe erreicht nicht die Durchbruchspannung der Dioden und kann so in den Eingang des Vorverstärkers gelangen. Ein zweites Diodenpaar blockt das Antwortsignal vor dem Sender ab, so daß die relativ geringe Sendeleistung aus dem Probenkopf vollständig vom Empfänger aufgenommen werden kann. Bei

abgeschaltetem Sender sorgt dieses zweite Diodenpaar außerdem noch dafür, daß keine Störungen aus dem Sender in den Empfänger gelangen.

Vereinfacht kann man sich vorstellen, daß die Diodenpaare bei eingeschaltetem Sender geschlossene Schalter darstellen, bei ausgeschaltetem Sender offene Schalter.

Das $\lambda/4$ -Kabel oder -Netzwerk ist so dimensioniert, daß es Impedanzen von 50Ω beibehält, einen Kurzschluß in ein offenes Ende transformiert und umgekehrt. Dieses Transformationsverhalten erklärt die oben dargestellten Eigenschaften des Blockbildes.

In der vorliegenden Arbeit sind $\lambda/4$ -Netzwerke für die betrachteten Resonanzfrequenzen aufgebaut worden. Die Schaltung ist in der Abb. 2.2 gezeigt.

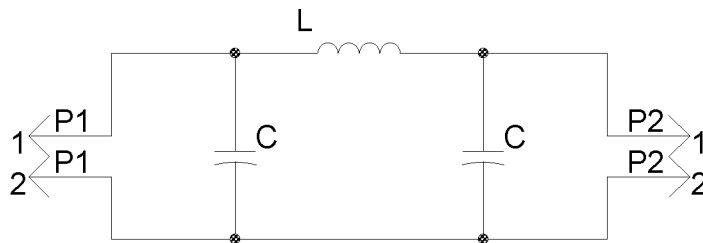


Abbildung 2.2: $\lambda/4$ -Netzwerk

Die Dimensionierung der Bauteile ist leicht zu bestimmen [13]. Für den komplexen Widerstand Z_i , den man am Eingang der Schaltung (P1) bei Belastung am Ausgang (P2) mit einer Impedanz Z_0 erhält, gilt:

$$Z_i = \frac{Z_1^2 Z_0 + Z Z_1 (Z_1 + Z_0)}{Z_1^2 + 2 Z_1 Z_0 + Z (Z_1 + Z_0)} \quad (2.33)$$

Mit:

$$Z_1 = -\frac{i}{\omega C} \quad (2.34)$$

$$Z = i\omega L \quad (2.35)$$

folgt in Resonanz bei der Frequenz ω :

$$Z_i Z_0 = \frac{1}{\omega^2 C^2} \quad (2.36)$$

$$\omega^2 LC = 1 \quad (2.37)$$

Mit:

$$Z_i = Z_0 = 50\Omega \quad (2.38)$$

folgt:

$$C = \frac{1}{\omega \cdot 50\Omega} \quad (2.39)$$

$$L = \frac{50\Omega}{\omega} \quad (2.40)$$

Das vorverstärkte Signal wird in einer Empfängerschaltung weiterverarbeitet. Es wird noch einmal verstärkt und die Modulation des Signals von der Hochfrequenz getrennt. Die so erhaltene Einhüllende des Antwortsignals wird digitalisiert und abgespeichert [13].

Diese Rohdaten können nun mit verschiedenen Auswertungsprozeduren weiterverarbeitet werden, die entweder in der Steuerungssoftware üblicher Spektrometer implementiert sind – wie zum Beispiel Grundlinienkorrektur, Glättung, spektrale Zerlegung durch FOURIER-Transformation, etc. – oder die extern vorliegen, wie beispielsweise in der vorliegenden Arbeit die Darstellung in einer Frequenz-Zeit-Auftragung durch Wavelet-Transformation.

Kapitel 3

Theoretische Aspekte für in-situ Anwendungen der NMR

3.1 Möglichkeiten der Miniaturisierung

3.1.1 Konventionelle Technik

Hinsichtlich der Miniaturisierung der Komponenten eines NMR-Spektrometers sind folgende Baugruppen von Interesse:

- der Probenkopf und hier im wesentlichen die Sende- und Empfangsspule
- der Magnet zur Erzeugung des B_0 -Feldes
- die Spektrometerelektronik

Diese Punkte werden im folgenden näher untersucht.

Spule

Das magnetische Feld, das von einer Stromanordnung S , zum Beispiel in einer Spule, in einem Punkt P erzeugt wird, berechnet sich nach dem BIOT-SAVARTSchen Gesetz [14]:

$$\vec{B} = -\frac{\mu\mu_0 I}{4\pi} \int_S \frac{\vec{r} \times d\vec{r}}{r^3} \quad (3.1)$$

- \vec{B} : Magnetfeld
- S : gesamte Stromanordnung
- $d\vec{r}$: Wegelement der Stromanordnung S
- \vec{r} : Abstand vom Wegelement $d\vec{r}$ zum Aufpunkt P
- r : Betrag des Abstandes \vec{r}
- I : Stromstärke
- μ : magnetische Suszeptibilität
- μ_0 : magnetische Feldkonstante, $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{Vs/Am}$

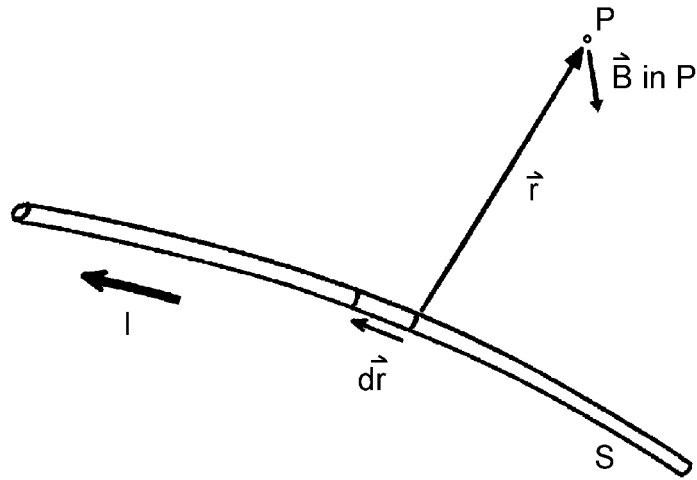


Abbildung 3.1: Skizze zum BIOT-SAVARTSchen Gesetz

Drückt man alle Längen in Einheiten einer charakteristischen Länge ρ aus, so kann (3.1) geschrieben werden als:

$$\vec{B} = -\frac{\mu\mu_0 I}{4\pi\rho} \int_S \frac{\vec{x} \times d\vec{x}}{x^3} \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} d\vec{x} &= d\vec{r}/\rho \\ \vec{x} &= \vec{r}/\rho \\ x &= r/\rho \end{aligned}$$

Das Integral in (3.2) ist nun nur noch von der geometrischen Form der Stromanordnung abhängig, und kann in einem Faktor α zusammengefaßt werden. Damit ergibt sich:

$$\vec{B} = -\frac{\mu\mu_0 I}{4\pi\rho} \cdot \alpha \quad (3.3)$$

Aus (3.3) folgt, daß bei Skalierung der charakteristischen Länge ρ einer Spule um den Faktor k bei Beibehaltung der Form, also konstantem α , die Stromstärke I mit demselben Faktor k skaliert werden muß, um dasselbe Feld \vec{B} zu erhalten. Bei einer Miniaturisierung der Sende-/Empfangsspule eines NMR-Probenkopfes ist also unter Umständen darauf zu achten, daß die Sendeleistung des Spektrometers entsprechend abzuschwächen ist. Je höher das \vec{B}_1 -Feld wird, das in der

Spule erzeugt wird, umso kürzer werden die Pulszeiten für die Nutation um einen bestimmten Winkel. In der Praxis ist es aber nicht möglich, beliebig kurze und gleichzeitig „ordentliche“ Pulse zu erzeugen, es werden Phasenfehler und unsaubere Flanken auftreten. Eine andere Begrenzung ist durch mögliche Überschläge bei zu hohen Magnetfeldstärken gegeben.

Um die Grenzen der Miniaturisierung zu veranschaulichen, betrachten wir nun als entscheidende Größe das Signal/Rausch-Verhältnis S/R einer zylindrischen Spule. Diese Spule mit n Windungen habe die Länge l , einen Durchmesser D und die Querschnittsfläche $A = n\frac{\pi}{4}D^2$, gerechnet über alle n Windungen. Der Drahtdurchmesser betrage d , der spezifische Widerstand des Drahtmaterials ρ , damit ist der OHMsche Widerstand R der Spule gleich $\rho \cdot (n \cdot 2\pi D) / (\frac{\pi}{4}d^2)$ [14].

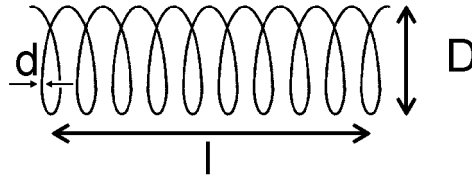


Abbildung 3.2: Skizze einer Solenoidspule

Die Signalspannung, die in der Spule erzeugt wird, ist nach dem Induktionsgesetz von FARADAY dem Skalarprodukt aus der Magnetisierung \vec{M} und dem Normalenvektor der Querschnittsfläche \vec{A} proportional, die thermische Rauschspannung am OHMschen Widerstand R der Spule ist \sqrt{R} proportional.

$$U_S \sim MA \sim D^2n \quad (3.4)$$

$$U_R \sim \sqrt{R} \sim \sqrt{Dnd^{-2}} \quad (3.5)$$

$$\Rightarrow S/R := \frac{U_S}{U_R} \sim D^{3/2}n^{1/2}d \quad (3.6)$$

U_S	: Signalspannung
U_R	: Rauschspannung
S/R	: Signal/Rausch-Verhältnis
M	: Magnetisierung der Probe in der Spule
A	: gesamte Querschnittsfläche aller Windungen
R	: OHMscher Widerstand der Spule
D	: Durchmesser der Spule
d	: Dicke des Spulendrahtes
n	: Anzahl der Windungen

Um die Spulencharakteristiken bei einer Skalierung der Spulen vergleichen zu können, soll die Induktivität $L \sim n^2D^2l^{-1}$ (für einen langen Solenoid) konstant gehalten werden. Diese Nebenbedingung ist gleichbedeutend mit $n \sim D^{-1}l^{1/2}$.

(3.6) wird damit zu:

$$S/R := \frac{U_S}{U_R} \sim D^{3/2} \cdot D^{-1/2} l^{1/4} \cdot d = D l^{1/4} d \quad (3.7)$$

Skaliert man nun alle Spulenabmessungen (l , d , D) mit dem Faktor k , so gilt:

$$S/R := \frac{U_S}{U_R} \sim k^{9/4} \quad (3.8)$$

Nach ABRAGAM [11] läßt sich das Signal/Rausch-Verhältnis einer Probe von 1cm^3 Wasser bei Raumtemperatur und einer Feldstärke von 1T (entsprechend 42,6MHz Protonenresonanzfrequenz) zu 10^6 abschätzen. Eine Änderung der Längenskala mit dem Faktor 10^{-3} ergäbe dann bei sonst gleichen Bedingungen ein S/R von 0,2, so daß durchaus noch im μm -Maßstab eine gute Chance besteht, NMR-Signale nachzuweisen.

Die Bedingungen in dem in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Miniaturprobenkopf lassen sich aus dem Beispiel von ABRAGAM durch eine Skalierung aller Längen mit dem Faktor $k = 10^{-1}$ und eine Resonanzfrequenz bei ca. 15MHz ableiten. Für die Frequenzabhängigkeit des Signal/Rausch-Verhältnisses S/R gilt: $S/R \sim \nu^{3/2}$ (ν : Resonanzfrequenz). Also läßt sich in dem Miniaturprobenkopf ein Signal/Rausch-Verhältnis in der Größenordnung 10^3 abschätzen.

Magnet

Der zweite Punkt, der bei der Miniaturisierung einer NMR-Sonde von Belang ist, ist die Magnetanordnung, mit der das \vec{B}_0 -Feld erzeugt wird. In üblichen Spektrometern werden hier stromstabilisierte Elektromagnete herkömmlicher Art oder mit supraleitenden Spulen verwendet. Um die Homogenität des Feldes feinabzustimmen, finden zusätzlich Shimeinrichtungen Anwendung. Bei einer Verkleinerung der Magnetanordnung mit dem Ziel, sie zusammen mit dem Probenkopf in einer Sondeneinheit zusammenzufassen, ergäben sich gewisse Schwierigkeiten, die Zuleitungen für die Stromversorgung, die Shimeinheit und, im Falle der supraleitenden Magnete, das Kühlmittel (flüssiges Helium, zumindest aber flüssigen Stickstoff) unterzubringen. Insbesondere müßte das Kühlmittel für die supraleitenden Spulen in einem oder sogar zwei ineinandergeschachtelten DEWARGefäßen aufbewahrt werden. Diese hinreichend zu verkleinern, stellt sicher ein nicht gerade kleines Problem dar.

Bei Permanentmagneten dagegen ist keine Stabilisierung des Feldes nötig, wenn die Ansprüche an die spektrale Auflösung nicht zu hoch sind, auch eine Stromversorgung entfällt naturgemäß. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit eine Anordnung aus Permanentmagneten verwendet. Sie bestehen aus einer Nd-Fe-B-Legierung, einem Werkstoff, der eine hohe Remanenz und eine hohe Koerzitivfeldstärke besitzt.

Die Homogenität des Feldes kann man durch die geometrische Anordnung der Polflächen beeinflussen. Sieht man von den Einflüssen der inneren Struktur und der geometrisch nicht idealen Flächen und Kanten der Permanentmagnete ab, so gilt nach P. M. SOPRUNJUK et al. [15] bei vorgegebener Homogenität ϵ für sich planparallel gegenüberliegende Polflächen des Durchmessers D im Abstand δ für den Durchmesser d_0 des als homogenen betrachteten Bereiches:

$$d_0 = \delta \left\{ \frac{D}{\delta} - \left| \frac{1}{\pi} - \left[\frac{2}{1-\epsilon} - \ln \left(\frac{2}{\epsilon} - 1 \right) \right] \right| \right\} \quad (3.9)$$

- d_0 : Durchmesser des homogenen Bereiches
- δ : Abstand der Polflächen
- D : Durchmesser der Polflächen
- ϵ : Homogenitätsparameter

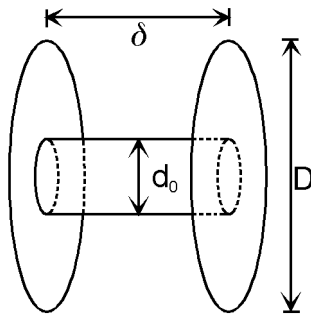


Abbildung 3.3: Skizze der Polflächenanordnung

Der Homogenitätsparameter ϵ ist dabei definiert durch:

$$\epsilon = 1 - \frac{B_i}{B_0} \quad (3.10)$$

- B_i : Betrag des Magnetfeldes irgendwo im homogenen Bereich
- B_0 : Betrag des Magnetfeldes in der Mitte des homogenen Bereiches

(3.9) läßt sich umformen zu:

$$d_0 = D - \delta \cdot c(\epsilon) \quad (3.11)$$

mit:

$$c(\epsilon) = \left| \frac{1}{\pi} - \left[\frac{2}{1-\epsilon} - \ln \left(\frac{2}{\epsilon} - 1 \right) \right] \right| \quad (3.12)$$

Man erkennt an (3.11), daß der homogene Bereich sich dem Polflächendurchmesser immer mehr annähert, je näher die Polflächen zusammenrücken. Dadurch verringert sich jedoch das Volumen zwischen den Flächen und damit gleichzeitig das mögliche Probenvolumen. Es gilt also, ein Optimum zu finden, das dadurch bestimmt ist, daß ein möglichst großes Probenvolumen in einem möglichst homogenen Magnetfeldbereich genutzt werden kann.

Die Sende-/Empfangsspule soll dabei ein Solenoid sein. Seine Länge soll dem Durchmesser d_0 des als homogenen geltenden Bereiches entsprechen, sein Durchmesser gleich dem Polflächenabstand δ , vermindert um einen Betrag a . Diese Größe ist im realen Aufbau die Dicke der Trägerplatte des Probenkopfes.

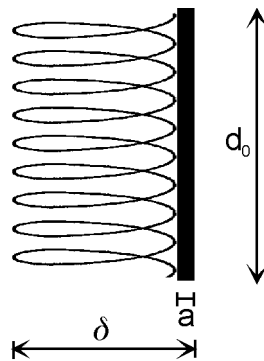


Abbildung 3.4: Skizze der Spule zwischen den Polflächen

Das Volumen V im Inneren der Spule beträgt damit:

$$V = \pi \cdot \frac{(\delta - a)^2 \cdot d_0}{4} \quad (3.13)$$

Mit (3.11) läßt sich dies ausdrücken als:

$$V = \pi \cdot \frac{(\delta - a)^2 \cdot (D - \delta \cdot c(\epsilon))}{4} \quad (3.14)$$

Die erste und zweite Ableitung des Volumens V nach dem Polabstand δ sind gegeben durch:

$$\frac{dV}{d\delta} = \pi \cdot \frac{(\delta - a)(ac(\epsilon) + 2D - 3\delta c(\epsilon))}{4} \quad (3.15)$$

$$\frac{d^2V}{d\delta^2} = \pi \cdot \frac{2ac(\epsilon) + D - 3\delta c(\epsilon)}{2} \quad (3.16)$$

Die Nullstellen der ersten Ableitung liegen bei $\delta_0 = a$ und $\delta_0 = (ac(\epsilon) + 2D)/(3c(\epsilon))$. Der erste Fall ist uninteressant, da er ein Volumen $V = 0$ ergibt. Setzt man die zweite Lösung in den Ausdruck für die zweite Ableitung ein, so erhält man:

$$\left. \frac{d^2V}{d\delta^2} \right|_{\delta_0 = \frac{ac+2D}{3c}} = \pi \cdot \frac{ac(\epsilon) - D}{2} \quad (3.17)$$

Für die hier vorausgesetzten Werte ist die zweite Ableitung des Volumens an der Stelle $\delta_0 = (ac(\epsilon) + 2D)/3c(\epsilon)$ kleiner 0, so daß das Volumen an dieser Stelle ein Maximum annimmt. Die folgende Tabelle listet für verschiedene Homogenitätsparameter ϵ den optimalen Polflächenabstand δ_0 und den Durchmesser d_0 des homogenen Feldbereiches für die Werte $D = 20\text{mm}$ und $a = 0,5\text{mm}$ auf.

$-\log(\epsilon)$	ϵ/ppm	$c(\epsilon)$	δ_0/mm	d_0/mm
5	10	3,248	4,271	6,127
6	1	3,981	3,515	6,006
7	0,1	4,714	2,995	5,881
8	0,01	5,447	2,614	5,761

Die hier angegebenen Homogenitätsparameter dürfen nun aber nicht zu dem Schluß verleiten, die Magnetfeldhomogenität könnte mechanisch durch die Anordnung der Magnetpole beliebig gut eingestellt werden. Die hier vorgestellten

Betrachtungen sind idealisiert. In der Praxis ist die Homogenität durch die Kornstruktur der verwendeten magnetischen Legierung begrenzt, so daß erfahrungsgemäß nur Werte von 1 bis 10 ppm für den Parameter ϵ erreicht werden. Eine weitere Verbesserung der Auflösung der so gewonnenen Spektren kann dann nur noch durch Probenrotation erreicht werden.

Spektrometerelektronik

Als Ausblick sei nun noch auf die Miniaturisierung der Spektrometerelektronik hingewiesen. In der vorliegenden Arbeit sind nur der Probenkopf und die Magnetanordnung zur \vec{B}_0 -Felderzeugung miniaturisiert worden. Um aber zum Beispiel das Ziel eines tragbaren Kompaktgerätes zu verwirklichen, müßte im Prinzip auch die gesamte Elektronik zur Frequenzerzeugung, zur Erzeugung der Sendeleistung, zum Empfang und zur Verstärkung des Antwortsignals der Probe, zur Auswertung, etc. verkleinert werden. Daß dies heute schon technisch realisiert werden kann, ist wohl hinreichend durch die Existenz tragbarer Funktelefone (handies) und Minicomputer bewiesen. Die Fertigung in SMD-Technologie, die eine sehr kompakte Bauweise erlaubt, ist hier als wichtiger Meilenstein anzusehen; die technische Entwicklung auf diesem Gebiet ist mit Sicherheit noch nicht abgeschlossen.

3.1.2 Mechanisch detektierte NMR

Mechanisch detektierte NMR mit Feder

Ein nächster Schritt in der Miniaturisierung kann vollzogen werden, wenn die kernmagnetische Resonanz mit Methoden der Rasterkraftmikroskopie mechanisch nachgewiesen wird. Das Konzept zu dieser Meßmethode ist von SIDLES eingeführt und von ihm und anderen sowohl für Kernspinresonanz (NMR) als auch Elektronenspinresonanz (EPR) angewendet und weiterentwickelt worden [5–10].

Hierbei wird die Kraft auf die Spins in magnetischen Feldgradienten nachgewiesen. Dazu wird die Probe auf einen winzigen Kantilever aufgebracht und einem inhomogenen magnetischen Feld ausgesetzt. Einseitiges Einspannen des Kantilevers macht aus ihm eine winzige Blattfeder. Geeignet eingestrahlte RF sorgt nun für eine periodisch wechselnde Magnetisierung der Probe, so daß eine ebenso periodisch variierende Kraft auf den Kantilever ausgeübt wird. Diese Kraftwirkung kann nun mechanische Resonanz in der Anordnung erzeugen, die optisch mit Hilfe eines Interferometers nachgewiesen werden kann.

Die Auslenkung der Feder ist so klein, daß man eine lineare Bewegung in z -Richtung ansetzen kann.

Die Kraft $F_{mag,z}$, die durch den Gradienten des magnetischen Feldes in z -Richtung auf die Probe ausgeübt wird, ist gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 F_{mag,z} &= \mu_z \cdot \left(\frac{\partial B_z}{\partial z} \right) \\
 &= \mu_z \cdot G_z
 \end{aligned}
 \tag{3.18}$$

μ_z : z -Komponente des magnetischen Moments der Probe
 $G_z = \left(\frac{\partial B_z}{\partial z} \right)$: Gradient des magnetischen Feldes in z -Richtung

Die mechanische Rückstellkraft F_{Feder} der Feder kann in der oben angenommenen linearen Annäherung ausgedrückt werden als:

$$F_{Feder} = -k \cdot (z - z_0) \tag{3.19}$$

k : Federkonstante
 z_0 : Gleichgewichtslage der Probe $z_0 := 0$

Eine dämpfende Kraft F_R sei definiert durch:

$$F_R = -D \cdot \dot{z} \tag{3.20}$$

D : Dämpfungskonstante
 \dot{z} : Erste Ableitung von z nach der Zeit, Geschwindigkeit in z -Richtung

Damit läßt sich die folgende Bewegungsgleichung aufstellen (vgl. z.B. [14]):

$$M \cdot \ddot{z} + D \cdot \dot{z} + k \cdot z - \mu_z \cdot G_z = 0 \tag{3.21}$$

M : effektive Masse des schwingenden Systems
 \ddot{z} : Zweite Ableitung von z nach der Zeit, Beschleunigung in z -Richtung

Gleichung (3.21) beschreibt eine erzwungene, gedämpfte Schwingung, wenn μ_z durch geeignet eingestrahlte elektromagnetische Energie zyklisch variiert.

Ersetzt man:

$$\mu_z \cdot G_z / M := A(t) \tag{3.22}$$

$$D / M := \frac{\omega_{c0}}{Q} \tag{3.23}$$

$$k / M := \omega_{c0}^2 \tag{3.24}$$

ω_{c0} : Kreisfrequenz des ungedämpften Oszillators
 Q : Kreisgüte

so kann Gleichung (3.21) in folgender Form ausgedrückt werden:

$$\ddot{z} + \frac{\omega_{c0}}{Q} \cdot \dot{z} + \omega_{c0}^2 \cdot z = A(t) \quad (3.25)$$

Die Kreisgüten Q in den Experimentieraufbauten mechanisch nachgewiesener Kernspinresonanz liegen in der Größenordnung 10^3 [10], so daß man von unterkritischer (= schwacher) Dämpfung ausgehen kann.

Damit läßt sich die Lösung der zu Gleichung (3.25) gehörigen homogenen Differentialgleichung

$$\ddot{z} + \frac{\omega_{c0}}{Q} \cdot \dot{z} + \omega_{c0}^2 \cdot z = 0 \quad (3.26)$$

angeben [14]:

$$z(t) = e^{-t/\tau} \cdot \left\{ z(0) \cos \omega_c t + \left(\frac{z(0)}{\omega_c \tau} + \frac{\dot{z}(0)}{\omega_c} \right) \sin \omega_c t \right\} \quad (3.27)$$

- τ : Zeitkonstante der Dämpfung
- ω_c : Kreisfrequenz des gedämpften Oszillators
- $z(0)$: Anfangsbedingung für z
- $\dot{z}(0)$: Anfangsbedingung für \dot{z}

Für die Zeitkonstante τ der Dämpfung und die Kreisfrequenz ω_c gilt [14]:

$$\tau = \frac{2Q}{\omega_{c0}} \quad (3.28)$$

$$\omega_c = \omega_{c0} \cdot \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}} \quad (3.29)$$

Die weitere Untersuchung und Lösung der inhomogenen Differentialgleichung (3.25) erfordert eine Aussage über den Antrieb $A(t)$ der erzwungenen Schwingung. $A(t)$ ist dem Produkt aus den z -Komponenten des magnetischen Feldgradienten G_z und des magnetischen Moments $\mu_z(t)$ der Probe proportional. G_z ist durch die Magnetanordnung festgelegt, $\mu_z(t)$ wird durch die eingestrahelte elektromagnetische Energie bestimmt.

SIDLES schlägt hierzu ein Modulationsschema auf der Grundlage der zyklischen adiabatischen Inversion vor [10]. $\vec{\mu}$ folgt dabei in einem mit der Kreisfrequenz ω der anregenden RF rotierenden Koordinatensystem dem effektiven Magnetfeld \vec{B}_{eff} . \vec{B}_{eff} ist hier gegeben durch

$$\vec{B}_{eff} = B_1 \vec{e}_x + (B_z - \omega/\gamma) \vec{e}_z \quad (3.30)$$

- B_1 : Amplitude der eingestrahlten RF
- B_z : z -Komponente des äußeren Magnetfeldes
- γ : gyromagnetisches Verhältnis
- \vec{e}_x : Einheitsvektor in x -Richtung
- \vec{e}_z : Einheitsvektor in z -Richtung

Wählt man ω zeitabhängig mit $\omega(t) = \omega_0 + \Delta\omega(t)$ und $\omega_0 = \gamma B_z$, so folgt aus Gleichung (3.30):

$$\vec{B}_{eff} = B_1 \vec{e}_x - (\Delta\omega/\gamma) \vec{e}_z \quad (3.31)$$

Zu Beginn des Experimentes ist die RF hinreichend lange (länger als die longitudinale Relaxationszeit T_1) ausgeschaltet, so daß sich ein Anfangsmoment $\vec{\mu}(0)$ einstellen kann. Daraufhin wird mit langsam anwachsender Amplitude unterhalb der Resonanzfrequenz eingestrahlt. Ist die Amplitude B_1 eingestellt, so wird die RF mit $\Delta\omega(t) = \Omega \sin \omega_c t$ moduliert. Ω bezeichnet hier die maximale Frequenzabweichung, ω_c ist die mechanische Resonanzfrequenz der Kantileveranordnung. Dieses Modulationsschema führt zu einer Oszillation des effektiven Magnetfeldes in der xz -Ebene. Ist die adiabatische Bedingung $|dB_{eff}/dt| \ll \gamma B_1^2$ erfüllt, so folgt das magnetische Moment $\vec{\mu}$ der Richtung des effektiven Magnetfeldes und es gilt:

$$\begin{aligned} \mu_z(t) &= -\mu_z(0) \cdot \frac{\Delta\omega(t)/\gamma}{\sqrt{[\Delta\omega(t)/\gamma]^2 + B_1^2}} \\ &= -\mu_z(0) \cdot \frac{\sin \omega_c t}{\sqrt{(\sin \omega_c t)^2 + ((\gamma B_1)/\Omega)^2}} \end{aligned} \quad (3.32)$$

Mit der Gleichung (3.32) wird die Bewegungsgleichung (3.25) zu:

$$\begin{aligned} \ddot{z} + \frac{\omega_{c0}}{Q} \cdot \dot{z} + \omega_{c0}^2 \cdot z &= -\frac{\mu_z(0)G_z}{M} \cdot \frac{\sin \omega_c t}{\sqrt{(\sin \omega_c t)^2 + ((\gamma B_1)/\Omega)^2}} \\ &= -\frac{\mu_z(0)G_z\omega_{c0}^2}{k} \cdot \frac{\sin \omega_c t}{\sqrt{(\sin \omega_c t)^2 + ((\gamma B_1)/\Omega)^2}} \end{aligned} \quad (3.33)$$

Für große Güten Q gilt nach Gleichung (3.29): $\omega_c \approx \omega_{c0}$. Kann weiterhin vorausgesetzt werden, daß $\gamma B_1 \gg \Omega$, so entspricht Gleichung (3.33) der Differentialgleichung für eine harmonisch angeregte, erzwungene, schwach gedämpfte Schwingung, wobei die antreibende Kraft mit der Eigenfrequenz des Oszillators variiert:

$$\ddot{z} + \frac{\omega_{c0}}{Q} \cdot \dot{z} + \omega_{c0}^2 \cdot z = -\frac{\mu_z(0)G_z\omega_{c0}^2\Omega}{k\gamma B_1} \cdot \sin\omega_{c0}t \quad (3.34)$$

Für den Grenzfall $\gamma B_1 \ll \Omega$ ergibt sich als Antrieb eine Rechteckschwingung der Frequenz ω_{c0} mit der Amplitude $(\mu_z(0)G_z\omega_{c0}^2)/k$.

Mechanisch detektierte NMR mit elektronischer Simulation

Der oben beschriebene Kantileveraufbau kann durch einen alternativen Aufbau ersetzt werden, indem die mechanische Feder durch einen elektronischen Schaltkreis simuliert wird.

Hierbei wird eine magnetisch aufgehängte kleine Kugel, die die Probe trägt, eingesetzt. Die Kugel wird dabei im überlagerten inhomogenen Feld eines permanenten Hilfsmagneten und eines Elektromagneten gehalten. Zusätzlich kann der Feldgradient durch magnetische Partikel beeinflusst werden. Der Strom, der das Feld des Elektromagneten bestimmt, wird mit einem Rückkoppelungsmechanismus festgelegt. Diesen Rückkoppelungskreis kann man sich beispielsweise aufbauen, indem man die Kugel teilweise in den Lichtweg einer Lichtschranke bringt. Eine Bewegung der Kugel nach unten oder nach oben muß dabei den Lichteinfall auf den lichtempfindlichen Sensor der Schranke verändern. Das Ausgangssignal des Sensors wird dann auf eine elektronische Schaltung gegeben, die wiederum den Strom durch den Elektromagneten beeinflusst. Die Rückkoppelungsschaltung muß zunächst einmal dafür sorgen, daß die Kugel im Schwerfeld der Erde und im Magnetfeld in der Schwebe gehalten wird, also eine Rückstellkraft auf die Kugel erzeugt wird. Wird durch Einstrahlen von RF-Pulsen (s.o.) eine periodische Kraft auf die Kugel verursacht, so soll die Schaltung den Regelkreis sich wie einen gedämpften, angetriebenen Oszillator verhalten lassen.

Dieses Vorgehen hat den Vorteil, daß man durch die Wahl der Schaltung Parameter wie mechanische Resonanzfrequenz und Güte einfacher variieren kann, ohne gleich einen neuen Kantilever zu benötigen. Auch kann der Aufbau einer Lichtschranke, die in kompakter Bauweise mit Sende- und Empfangsdioden in einem Gehäuse erhältlich ist, mechanisch viel einfacher stabilisiert werden als ein Laser-Interferometeraufbau.

Eine mögliche Schaltung für diesen Zweck ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Es handelt sich um eine einfache Operationsverstärkerschaltung, die üblicherweise als aktiver Filter in Gebrauch ist [16]. Man kann aber leicht zeigen, daß mit dieser elektronischen Schaltung in der Regelstrecke eine gedämpfte Federschwingung simuliert werden kann. Durch die Wahl der Widerstands- und Kondensatorwerte kann sogar die Güte der mechanischen Schwingung und die mechanische Resonanzfrequenz des Aufbaus getrennt und nahezu beliebig eingestellt werden.

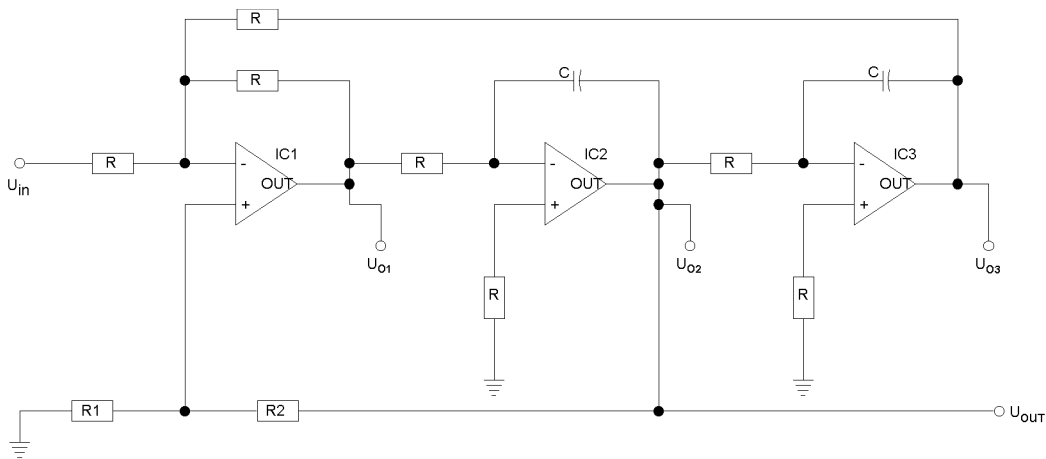


Abbildung 3.5: aktiver Filter als Regelschaltung

Die gezeigte Schaltung kann in drei Komponenten zerlegt werden, die in den Abbildungen 3.6, 3.7 und 3.8 dargestellt werden. Die erste Stufe (Abb. 3.6) ist eine Addierer/Subtrahierer-Schaltung, die beiden anderen Stufen (Abb. 3.7 und 3.8) sind Integratorschaltungen.

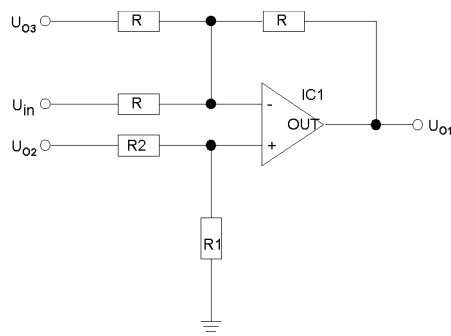


Abbildung 3.6: Differenzverstärker mit summierendem Eingang

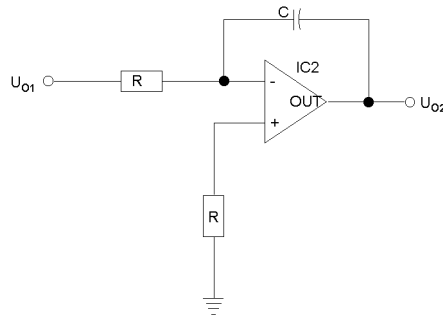


Abbildung 3.7: Integrierer (2. Stufe)

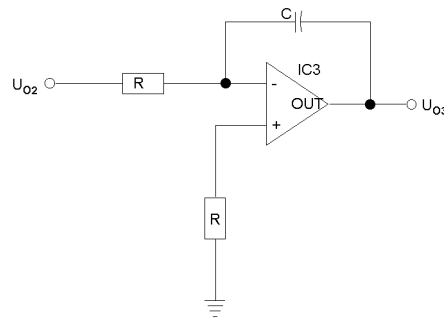


Abbildung 3.8: Integrierer(3.Stufe)

Bezeichnet man die Ausgangsspannung der n . Stufe mit U_{on} (vgl. Abb. 3.5), so gilt:

$$U_{o1} = 3U_{o2} \cdot \frac{R_1}{R_1 + R_2} - U_{in} - U_{o3} \quad (3.35)$$

$$U_{o2} = -\frac{1}{RC} \int_0^t U_{o1}(t') dt' = U_{out} \quad (3.36)$$

$$U_{o3} = -\frac{1}{RC} \int_0^t U_{o2}(t') dt' \quad (3.37)$$

- U_{in} : Eingangsspannung der Schaltung
 U_{out} : Ausgangsspannung der Schaltung, identisch mit U_{o2}
 U_{o1}, U_{o2}, U_{o3} : Ausgangsspannung der 1., 2., 3. Stufe
 R, R_1, R_2, C : Werte der Widerstände und Kondensatoren

Gleichung (3.36) läßt sich mit Gleichung (3.35) umformen:

$$\begin{aligned} U_{out} &= -\frac{1}{RC} \int_0^t U_{o1}(t') dt' \\ &= -\frac{1}{RC} \int_0^t \left[3U_{o2}(t') \cdot \frac{R_1}{R_1 + R_2} - U_{in}(t') - U_{o3}(t') \right] dt' \end{aligned} \quad (3.38)$$

Die erste Ableitung von Gleichung (3.38) nach der Zeit ergibt mit Einsetzen von Gleichung (3.37):

$$\begin{aligned} \frac{dU_{out}(t)}{dt} &= -\frac{1}{RC} \left[3U_{out}(t) \cdot \frac{R_1}{R_1 + R_2} - U_{in}(t) - U_{o3}(t) \right] \\ &= -\frac{1}{RC} \left[3U_{out}(t) \cdot \frac{R_1}{R_1 + R_2} - U_{in}(t) + \frac{1}{RC} \int_0^t U_{o2}(t') dt' \right] \end{aligned} \quad (3.39)$$

Ableiten von Gleichung (3.39) nach der Zeit liefert:

$$\frac{d^2 U_{out}(t)}{dt^2} = -\frac{3}{RC} \cdot \frac{R_1}{R_1 + R_2} \cdot \frac{dU_{out}(t)}{dt} + \frac{1}{RC} \cdot \frac{dU_{in}(t)}{dt} - \frac{1}{R^2 C^2} \cdot U_{out}(t) \quad (3.40)$$

Stellt man Gleichung (3.40) etwas um, so ergibt sich die geläufige Form der Differentialgleichung einer erzwungenen, gedämpften Schwingung:

$$\frac{d^2 U_{out}(t)}{dt^2} + \frac{3}{RC} \cdot \frac{R_1}{R_1 + R_2} \cdot \frac{dU_{out}(t)}{dt} + \frac{1}{R^2 C^2} \cdot U_{out}(t) = -\frac{1}{RC} \cdot \frac{dU_{in}(t)}{dt} \quad (3.41)$$

Zum Vergleich die Differentialgleichung der erzwungenen Schwingung, ausgedrückt mit den Parametern ω_{c0} und Q , also der Kreisfrequenz des ungedämpften Oszillators und der Kreisgüte sowie einer antreibenden „Kraft“ $A(t)$:

$$\frac{d^2 U_{out}(t)}{dt^2} + \frac{\omega_{c0}}{Q} \cdot \frac{dU_{out}(t)}{dt} + \omega_{c0}^2 \cdot U_{out}(t) = A(t) \quad (3.42)$$

Der Koeffizientenvergleich der Gleichungen (3.41) und (3.42) ergibt:

$$A(t) = -\frac{1}{RC} \cdot \frac{dU_{in}(t)}{dt} \quad (3.43)$$

$$\frac{\omega_{c0}}{Q} = \frac{3}{RC} \cdot \frac{R_1}{R_1 + R_2} \quad (3.44)$$

$$\omega_{c0}^2 = \frac{1}{R^2 C^2} \quad (3.45)$$

woraus folgt:

$$\omega_{c0} = \frac{1}{RC} \quad (3.46)$$

$$Q = \frac{R_1 + R_2}{3R_1} = \frac{1}{3} \cdot \left(1 + \frac{R_2}{R_1}\right) \quad (3.47)$$

An den Gleichungen (3.46) und (3.47) ist sofort zu erkennen, daß man die Resonanzfrequenz ω_{c0} und die Güte Q getrennt voneinander einstellen kann. ω_{c0} hängt nur von den Größen R und C ab, Q nur von R_1 und R_2 .

Gleichung (3.43) liefert eine Aussage über den Antrieb der erzwungenen Schwingung. Er ist der zeitlichen Ableitung der Eingangsspannung proportional. Die Spannung, die der lichtempfindliche Sensor liefert, sollte also integriert werden, bevor sie auf den Eingang der Regelschaltung gegeben wird. Die Schaltung wird in diesem Fall also einfach um eine vorgeschaltete Integratorstufe ergänzt (vgl. Abb. 3.7 und 3.8).

Abschließend soll mit Hilfe von typischen experimentellen Daten aus einem mechanischen Kantileveraufbau [10] eine Abschätzung für die Größenordnung der in diesem Aufbau ohne mechanische Feder eingesetzten Kugel gewonnen werden.

Es wird vorausgesetzt, daß eine miniaturisierte Lichtschranke einen Lichtfleck in der Größenordnung von $1\mu\text{m}$ erreichen könnte. Die Kugel sei so im Lichtstrahl angeordnet, daß man bei kleinen Auslenkungen die Änderung der Abdeckung des Strahlquerschnitts als der Amplitude proportional ansehen kann. Eine relative Schwankung der Lichtintensität in der Größenordnung 10^{-4} sollte im Fall einer Schwingung gerade noch realistisch nachgewiesen werden können. Diese Grundannahmen führen zu dem Ergebnis, daß die Kugeldimension so gewählt werden muß, daß die Amplitude ihrer Schwingung im eingeschwungenen Zustand bei 10^{-10}m liegen sollte.

Die Amplitude der Kugelschwingung im eingeschwungenen Zustand beträgt bei harmonischer Anregung [14]:

$$\Delta = \frac{F_0 Q}{M \omega_0^2} \quad (3.48)$$

- Δ : Amplitude des eingeschwungenen Schwingungszustandes
 F_0 : Amplitude der anregenden Kraft, erzeugt durch den Feldgradienten und die eingestrahlte RF
 Q : Güte des Resonanzkreises
 M : Masse der Kugel
 ω_0 : mechanische Resonanzfrequenz des Systems

Die Masse der Kugel wird durch ihre Dichte ρ und ihr Volumen $V = (4\pi/3)R^3 = (\pi/6)D^3$ ausgedrückt. Damit ergibt sich:

$$\Delta = \frac{6F_0 Q}{\rho \pi D^3 \omega_0^2} \quad (3.49)$$

- ρ : Dichte der Kugel
 D : Durchmesser der Kugel

Die Vergleichswerte aus [10] betragen:

$$\begin{aligned}
 F_0 &\approx 10^{-14} \text{N} \\
 Q &\approx 1000 \\
 \omega_0 &\approx 10^4 \text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

Die Dichte einer Stahlkugel liegt bei $\rho \approx 8000 \text{kg m}^{-3}$ [17].
Eingesetzt in 3.49 ergibt sich:

$$\Delta \approx 2,5 \cdot 10^{-23} \text{m}^4 / D^3 \quad (3.50)$$

Diese Größe Δ muß aber nach den Vorüberlegungen größer als 10^{-10}m sein, so daß folgt:

$$10^{-10} \text{m} < 2,5 \cdot 10^{-23} \text{m}^4 / D^3 \quad (3.51)$$

Dies läßt sich leicht umformen und man erhält als Ergebnis, daß der Durchmesser der Kugel unterhalb von ca. $60\mu\text{m}$ bleiben muß.

Dieses Ergebnis liegt in der Größenordnung der Dimensionen des Probenträgers des Kantilevers [10], so daß vergleichbare Probenmengen aufgebracht werden können. Es bleibt nun noch als Aufgabe der Mikrofertigungstechnik, derart kleine Kugeln herzustellen. Die zitierte Resonanzfrequenz und Güte läßt sich elektronisch ohne weiteres darstellen, so daß man unter diesen Voraussetzungen erwarten kann, einen solchen Aufbau ohne mechanische Feder realisieren zu können.

3.2 NMR-Signale bei Anwesenheit chemischer Reaktionen

3.2.1 Spektren

NMR-Spektren sind die FOURIER-Transformierten von FIDs, also dem in der Sende-/Empfangsspule induzierten Spannungssignal, das durch die makroskopische Magnetisierung \vec{M} der untersuchten Probe hervorgerufen wird.

Zur theoretischen Berechnung von Spektren ist es also notwendig, eine Aussage über das Zeitverhalten von \vec{M} zu treffen.

Dieses Zeitverhalten kann, wie schon oben beschrieben, durch die phänomenologischen BLOCHschen Gleichungen beschrieben werden, die sich z.B. nach ERNST, BODENHAUSEN und WOKAUN in folgender Form darstellen lassen [18]:

$$\frac{d}{dt}\vec{M}(t) = \gamma(1 - \sigma)\vec{M}(t) \times \vec{B}(t) - \hat{R}\{\vec{M}(t) - \vec{M}_0\} \quad (3.52)$$

- γ : gyromagnetisches Verhältnis
- σ : Abschirmungskonstante
- \vec{M}_0 : Gleichgewichtsmagnetisierung
- \vec{B} : äußeres Magnetfeld
- \hat{R} : Relaxationsmatrix

Die Relaxationsmatrix \hat{R} ist definiert als:

$$\hat{R} = \begin{pmatrix} 1/T_2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/T_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/T_1 \end{pmatrix} \quad (3.53)$$

- T_1 : longitudinale Relaxationszeit
- T_2 : transversale Relaxationszeit

Hat man J magnetisch verschiedene Spezies, die den beobachteten Kern enthalten, vorliegen, so kann man, wenn kein Austausch – beispielsweise durch chemische Reaktion – stattfindet, für jede einzelne Spezies j die BLOCHSchen Gleichungen formulieren:

$$\frac{d}{dt} \vec{M}_j(t) = \gamma(1 - \sigma_j) \vec{M}_j(t) \times \vec{B}(t) - \hat{R}_j \{ \vec{M}_j(t) - \vec{M}_{j0} \} \quad (3.54)$$

- γ : gyromagnetisches Verhältnis
- σ_j : Abschirmungskonstante der Spezies j
- \vec{M}_{j0} : Gleichgewichtsmagnetisierung der Spezies j
- \vec{B} : äußeres Magnetfeld
- \hat{R}_j : Relaxationsmatrix der Spezies j

mit:

$$\hat{R}_j = \begin{pmatrix} 1/T_{2j} & 0 & 0 \\ 0 & 1/T_{2j} & 0 \\ 0 & 0 & 1/T_{1j} \end{pmatrix} \quad (3.55)$$

- T_{1j} : longitudinale Relaxationszeit für die Spezies j
- T_{2j} : transversale Relaxationszeit für die Spezies j

Ist die Möglichkeit des Austausches zwischen den magnetisch unterschiedlichen Spezies gegeben, so werden dadurch die J Gleichungssysteme aus (3.54) miteinander gekoppelt. Für den Fall von Reaktionen erster Ordnung ist im folgenden nach [18] zusammengefaßt wiedergegeben, wie dieser Austausch in der Berechnung der Spektren zu berücksichtigen ist.

Es seien J Spezies gegeben, die durch L zweiseitige Reaktionen miteinander austauschen können. Die Hinreaktionen werden mit $1 \leq l \leq L$, die Rückreaktionen mit $L + 1 \leq l \leq 2L$ durchnummeriert.

Dann lassen sich die stöchiometrischen Gleichungen in Matrixform zusammenfassen:

$$\vec{A} \cdot \hat{N} = \vec{0} \quad (3.56)$$

Mit:

$$\vec{A} = (A_1, A_2, A_3, \dots, A_J) \quad (3.57)$$

$$\hat{N} = \begin{pmatrix} \nu_{11} & \nu_{12} & \nu_{13} & \cdots & \nu_{1,2L} \\ \nu_{21} & \nu_{22} & \nu_{23} & \cdots & \nu_{2,2L} \\ \nu_{31} & \nu_{32} & \nu_{33} & \cdots & \nu_{3,2L} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \nu_{J1} & \nu_{J2} & \nu_{J3} & \cdots & \nu_{J,2L} \end{pmatrix} \quad (3.58)$$

A_j : Spezies j
 ν_{jl} : stöchiometrischer Koeffizient

Es ist sinnvoll, die Matrix \hat{N} in zwei Anteile \hat{N}^+ und \hat{N}^- aufzuspalten, wobei \hat{N}^+ alle positiven und \hat{N}^- die Beträge aller negativen stöchiometrischen Koeffizienten enthält:

$$\hat{N} = \hat{N}^+ - \hat{N}^- \quad (3.59)$$

Mit:

$$\left(\hat{N}^+\right)_{ij} := \nu_{ij}^+ = \begin{cases} \nu_{ij}, & \nu_{ij} > 0 \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.60)$$

$$\left(\hat{N}^-\right)_{ij} := \nu_{ij}^- = \begin{cases} |\nu_{ij}|, & \nu_{ij} < 0 \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.61)$$

Bezeichnet man die Konzentration der Teilchensorte A_j mit $[A_j]$ und führt man für jede der $2L$ Reaktionen die Reaktionszahl ξ_l ein, so kann man die zeitliche Abhängigkeit der Konzentrationen ausdrücken als:

$$[\vec{A}](t) = [\vec{A}](0) + \hat{N} \cdot \vec{\xi}(t) \quad (3.62)$$

$$\Rightarrow [\dot{\vec{A}}](t) = \hat{N} \cdot \dot{\vec{\xi}}(t) \quad (3.63)$$

$[\vec{A}](t)$: Konzentrationsvektor, $[\vec{A}](t) = ([A_1], [A_2], [A_3], \dots, [A_J])$
 $\vec{\xi}$: Reaktionszahlvektor, $\vec{\xi} = (\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_{2L})$

Die zeitliche Änderung jeder der Reaktionszahlen ist dabei eine Funktion der einzelnen Konzentrationen (Massenwirkungsgesetz):

$$\dot{\xi}_l(t) = f([A_1], [A_2], \dots, [A_j], \dots, [A_J]) = k_l \prod_{j=1}^J [A_j]^{\nu_{jl}^-} \quad (3.64)$$

k_l : Reaktionskonstante

Setzt man nun die Gleichung (3.64) in (3.63) ein, so erhält man:

$$[\dot{A}_j](t) = \sum_{l=1}^{2L} \nu_{jl} k_l \prod_{m=1}^J [A_m]^{\nu_{ml}^-} \quad (3.65)$$

Dieser im allgemeinen sehr komplizierte Zusammenhang vereinfacht sich für den Fall der Reaktion erster Ordnung. Für jede Reaktion $A_j \rightarrow A_r$ gilt dann:

$$\dot{\xi}_{jr}(t) = k_{jr} [A_j] \quad (3.66)$$

$$\Rightarrow [\dot{A}_j](t) = - \left(\sum_{r \neq j} k_{jr} \right) [A_j](t) + \sum_{r \neq j} k_{rj} [A_r](t) \quad (3.67)$$

Definiert man nun eine Matrix \hat{K} :

$$(\hat{K})_{jr} = K_{jr} := \begin{cases} k_{rj} & , r \neq j \\ - \sum_{r \neq j} k_{jr} & , r = j \end{cases} \quad (3.68)$$

so kann man Gleichung (3.67) umschreiben:

$$\frac{d}{dt} [\vec{A}] = \hat{K} [\vec{A}] \quad (3.69)$$

mit der formalen Lösung:

$$[\vec{A}] = [\vec{A}](0) \cdot e^{\hat{K}t} \quad (3.70)$$

Die eben beschriebenen Austauschreaktionen bewirken nun einen Übertrag der Magnetisierung zwischen den beteiligten Spezies, den man durch eine Ergänzung der BLOCHschen Gleichungen berücksichtigen muß. Die Magnetisierung \vec{M}_j sei dabei der Konzentration $[A]_j$ proportional, und für die Gleichgewichtsmagnetisierung $M_{j0}(t)$ in z -Richtung gelte $M_{j0}(t) = M_0 \frac{[A_j](t)}{\sum_k [A_k]}$.

Damit wird für Reaktionen erster Ordnung aus (3.54):

$$\frac{d}{dt}\vec{M}_j(t) = \gamma(1 - \sigma_j)\vec{M}_j(t) \times \vec{B}(t) - \hat{R}_j \{ \vec{M}_j(t) - \vec{M}_{j0}(t) \} + \sum_r K_{jr} \vec{M}_r(t) \quad (3.71)$$

Setzt man $\vec{B}(t) = \vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ und definiert $M_j^+ := M_{jx} + iM_{jy}$ und $\Omega_j := -\gamma(1 - \sigma_j)B_0$, so folgt aus (3.71) im Fall freier Präzession, also ohne Einstrahlung von HF:

$$\frac{d}{dt}M_j^+ = \left(i\Omega_j - \frac{1}{T_{2j}} \right) M_j^+ + \sum_r K_{jr} M_r^+ \quad (3.72)$$

$$\frac{d}{dt}M_{jz} = -\frac{1}{T_{1j}} (M_{jz} - M_{j0}(t)) + \sum_r K_{jr} M_{rz} \quad (3.73)$$

Die Transversalkomponente M_j^+ induziert in der Sende-/Empfangsspule des Spektrometers die Spannung, aus der das NMR-Spektrum errechnet wird. Im folgenden wird nur noch diese Komponente betrachtet. Definiert man den Vektor \vec{M}^+ , der alle J Transversalkomponenten M_j^+ enthält:

$$\vec{M}^+ := (M_1^+, M_2^+, \dots, M_j^+, \dots, M_J^+) \quad (3.74)$$

und die Matrix \hat{L}^+ :

$$\hat{L}^+ := i\hat{\Omega} - \hat{\Lambda} + \hat{K} \quad (3.75)$$

mit:

$$(\hat{\Omega})_{ij} = \Omega_{ij} := \delta_{ij}\Omega_j \quad (3.76)$$

$$(\hat{\Lambda})_{ij} = \Lambda_{ij} := \delta_{ij}\frac{1}{T_{2j}} \quad (3.77)$$

so wird aus Gleichung (3.72):

$$\frac{d}{dt}\vec{M}^+(t) = \hat{L}^+\vec{M}^+(t) \quad (3.78)$$

mit der formalen Lösung:

$$\vec{M}^+(t) = \vec{M}^+(0)e^{\hat{L}^+t} \quad (3.79)$$

Die gesamte transversale Magnetisierung, die über die in der Spule induzierte Spannung gemessen wird, setzt sich aus der Überlagerung der einzelnen Komponenten M_j^+ zusammen und kann formal als Skalarprodukt eines Vektors $\vec{\mathbf{1}}_J$ aus J Einsen und dem Vektor $\vec{M}^+(t)$ aufgefaßt werden. Das Spannungssignal ist dieser Magnetisierung proportional und wird als *FID* (free induction decay) bezeichnet.

$$M_1^+ + M_2^+ \dots + M_j^+ \dots + M_J^+ = \vec{\mathbf{1}}_J \cdot \vec{M}^+ \sim FID \quad (3.80)$$

Das Spektrum $S(\omega)$ ergibt sich nun dadurch, daß man die Überlagerung der transversalen Magnetisierungen FOURIERtransformiert und den Realteil des Ergebnisses bestimmt:

$$S(\omega) = \text{Re} \left(\hat{\mathcal{F}} \left\{ \vec{\mathbf{1}}_J \cdot \vec{M}^+(t) \right\} \right) = \text{Re} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \vec{\mathbf{1}}_J \cdot \vec{M}^+(t) e^{-i\omega t} dt \right) \quad (3.81)$$

Setzt man in Gleichung (3.81) die Lösung für $\vec{M}^+(t)$ ein (Gl. (3.79)), ergibt sich

$$S(\omega) = \text{Re} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \vec{\mathbf{1}}_J \cdot \vec{M}^+(0) e^{\hat{L}^+t} e^{-i\omega t} dt \right) \quad (3.82)$$

Die e -Funktion in den Gleichungen (3.79) und (3.81) läßt sich nicht ohne weiteres auswerten, da im Exponenten eine Matrix steht. Aus der Entwicklung der e -Funktion [19]:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots + \frac{x^n}{n!} + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} \quad (3.83)$$

läßt sich aber zeigen, daß für eine Diagonalmatrix \hat{D} gilt:

$$e^{\hat{D}} = \hat{X} \quad (3.84)$$

Mit:

$$D_{ij} := (\hat{D})_{ij} \quad (3.85)$$

$$X_{ij} := (\hat{X})_{ij} = \begin{cases} e^{D_{ij}}, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases} \quad (3.86)$$

Sei \hat{U} diejenige Matrix, mit der \hat{L}^+ diagonalisiert wird:

$$\hat{\mathcal{L}}^+ = \hat{U}^{-1} \hat{L}^+ \hat{U} \Leftrightarrow \hat{L}^+ = \hat{U} \hat{\mathcal{L}}^+ \hat{U}^{-1} \quad (3.87)$$

$$(3.88)$$

Dann ergibt sich wiederum aus (3.83):

$$e^{\hat{L}^+ t} = \hat{U} e^{\hat{\mathcal{L}}^+ t} \hat{U}^{-1} \quad (3.89)$$

Damit wird Gleichung (3.82) zu

$$S(\omega) = \text{Re} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} \vec{\mathbf{I}}_J \cdot \vec{M}^+(0) \hat{U} e^{\hat{\mathcal{L}}^+ t} \hat{U}^{-1} e^{-i\omega t} dt \right) \quad (3.90)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde die Kinetik des N,N-Dimethylacetamids untersucht. Die Methylgruppen dieses Moleküls führen einen langsamen 180°-flip aus. Die beiden unterschiedlichen Stellungen A und B unterscheiden sich durch die chemische Verschiebung, so daß Austauschpektren gemessen werden können. Für diesen Fall soll die Lösung der Gleichungen (3.78) und (3.80) hier explizit angegeben werden.

Den 180°-flip kann man formal als eine zweiseitige Reaktion erster Ordnung auffassen, wobei die Geschwindigkeitskonstante k für beide Richtungen dieselbe ist:



Damit wird (3.78) zu:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} M_A^+(t) \\ M_B^+(t) \end{pmatrix} = \hat{L}^+ \cdot \begin{pmatrix} M_A^+(t) \\ M_B^+(t) \end{pmatrix} \quad (3.92)$$

M_A^+ : Magnetisierung der Komponente A
 M_B^+ : Magnetisierung der Komponente B

Mit:

$$\hat{L}^+ = \begin{pmatrix} -k - 1/T_2 + i\Omega_A & k \\ k & -k - 1/T_2 + i\Omega_B \end{pmatrix} \quad (3.93)$$

Um die Diagonalisierungsmatrizen \hat{U} und \hat{U}^{-1} für die Diagonalisierung von \hat{L}^+ aufzustellen, benötigt man die Eigenvektoren von \hat{L}^+ .

Die beiden Eigenwerte λ_1 und λ_2 lauten:

$$\lambda_1 = \frac{\sqrt{4k^2 - \Omega_A^2 + 2\Omega_A\Omega_B - \Omega_B^2}}{2} - k - 1/T_2 + \frac{i(\Omega_A + \Omega_B)}{2} \quad (3.94)$$

$$\lambda_2 = -\frac{\sqrt{4k^2 - \Omega_A^2 + 2\Omega_A\Omega_B - \Omega_B^2}}{2} - k - 1/T_2 + \frac{i(\Omega_A + \Omega_B)}{2} \quad (3.95)$$

Die zugehörigen Eigenvektoren \vec{v}_1 (zu λ_1) und \vec{v}_2 (zu λ_2) ergeben sich als:

$$\vec{v}_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{\sqrt{4k^2 - \Omega_A^2 + 2\Omega_A\Omega_B - \Omega_B^2}}{2k} + \frac{i(\Omega_B - \Omega_A)}{2k} \end{pmatrix} \quad (3.96)$$

$$\vec{v}_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{\sqrt{4k^2 - \Omega_A^2 + 2\Omega_A\Omega_B - \Omega_B^2}}{2k} + \frac{i(\Omega_B - \Omega_A)}{2k} \end{pmatrix} \quad (3.97)$$

Daraus lassen sich nun \hat{U} und \hat{U}^{-1} bestimmen:

$$\hat{U} = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ i\frac{\sqrt{z} + \Omega_B - \Omega_A}{2k} & -i\frac{\sqrt{z} + \Omega_A - \Omega_B}{2k} \end{pmatrix} \quad (3.98)$$

$$\hat{U}^{-1} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{z}} \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{z} + \Omega_A - \Omega_B}{2} & -ik \\ \frac{\sqrt{z} - \Omega_A + \Omega_B}{2} & ik \end{pmatrix} \quad (3.99)$$

Hier ist die folgende Ersetzung gemacht worden:

$$z = -4k^2 + (\Omega_A - \Omega_B)^2 \quad (3.100)$$

(Aus der Bedingung für langsamen Austausch $2k \ll |\Omega_A - \Omega_B|$ folgt dabei direkt: $\sqrt{4k^2 - \Omega_A^2 + 2\Omega_A\Omega_B - \Omega_B^2} = i\sqrt{z}$.)

Die Diagonalmatrix $\hat{\mathcal{L}}^+$ ergibt sich als:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{L}}^+ &= \hat{U}^{-1} \hat{L}^+ \hat{U} \\ &= \begin{pmatrix} -k - 1/T_2 + i\frac{\sqrt{z} + (\Omega_A + \Omega_B)}{2} & 0 \\ 0 & -k - 1/T_2 - i\frac{\sqrt{z} - (\Omega_A + \Omega_B)}{2} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.101)$$

Für die Matrix $e^{\hat{\mathcal{L}}^+ t}$ folgt:

$$\begin{aligned} e^{\hat{\mathcal{L}}^+ t} &= \hat{U}^{-1} e^{\hat{L}^+ t} \hat{U} \\ &= \begin{pmatrix} e^{(-k - 1/T_2 + i(\sqrt{z} + (\Omega_A + \Omega_B))/2)t} & 0 \\ 0 & e^{(-k - 1/T_2 - i(\sqrt{z} - (\Omega_A + \Omega_B))/2)t} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.102)$$

Mit diesem Ergebnis und der eingestellten Anfangsbedingung $\vec{M}^+(0) = M_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ läßt sich die Gleichung (3.79) umschreiben:

$$\begin{aligned} \vec{M}^+(t) &= M_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \hat{U} e^{\hat{\mathcal{L}}^+ t} \hat{U}^{-1} \\ &= M_0 \frac{e^{-(k+1/T_2)t}}{2\sqrt{z}} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.103)$$

Mit:

$$\begin{aligned} A &= (\sqrt{z} - \Omega_A + \Omega_B) \cdot \cos\left(\frac{\sqrt{z} - (\Omega_A + \Omega_B)t}{2}\right) \\ &+ (\sqrt{z} + \Omega_A - \Omega_B) \cdot \cos\left(\frac{\sqrt{z} + (\Omega_A + \Omega_B)t}{2}\right) \\ &+ i(\sqrt{z} + \Omega_A - \Omega_B) \cdot \sin\left(\frac{\sqrt{z} + (\Omega_A + \Omega_B)t}{2}\right) \\ &- i(\sqrt{z} - \Omega_A + \Omega_B) \cdot \sin\left(\frac{\sqrt{z} - (\Omega_A + \Omega_B)t}{2}\right) \end{aligned} \quad (3.104)$$

$$\begin{aligned} 2kB &= -(z - (\Omega_A - \Omega_B)^2) \cdot \sin\left(\frac{\sqrt{z} - (\Omega_A + \Omega_B)t}{2}\right) \\ &- (z - (\Omega_A - \Omega_B)^2) \cdot \sin\left(\frac{\sqrt{z} + (\Omega_A + \Omega_B)t}{2}\right) \\ &- i(z - (\Omega_A - \Omega_B)^2) \cdot \cos\left(\frac{\sqrt{z} - (\Omega_A + \Omega_B)t}{2}\right) \\ &+ i(z - (\Omega_A - \Omega_B)^2) \cdot \cos\left(\frac{\sqrt{z} + (\Omega_A + \Omega_B)t}{2}\right) \end{aligned} \quad (3.105)$$

Das free induction decay ist damit:

$$FID = M_A^+ + M_B^+ = \vec{M}^+ \cdot (1, 1) = M_0 \frac{e^{-(k+1/T_2)t}}{2\sqrt{z}} \cdot (A + B) \quad (3.106)$$

Diese Form läßt sich unter der Näherung $z \rightarrow (\Omega_A - \Omega_B)^2$ für langsamen Austausch noch weiter vereinfachen zu:

$$FID = M_0 e^{-(k+1/T_2)t} \cdot e^{i\Omega_A t} \quad (3.107)$$

Für den in der vorliegenden Arbeit betrachteten Fall ergibt sich also ein FID, das nur aus einem exponentiellen Abfallen bei der Frequenz der zu Anfang selektierten Komponente besteht. Die Zeitkonstante τ dieses Abfallens ist eine Funktion der Geschwindigkeitskonstanten k und der transversalen Relaxationszeit T_2 und lautet:

$$\tau = (k + 1/T_2)^{-1} \quad (3.108)$$

3.2.2 Darstellung der Signale durch Wavelets

Wie oben gesehen, ist die Interpretation eines NMR-Spektrums bei Anwesenheit von Austauschvorgängen der magnetisch unterschiedlichen Spezies, zum Beispiel durch chemische Reaktionen, nicht unproblematisch. Für die Linienformanalyse muß ein Modell für den Austausch entwickelt und daraufhin mit Hilfe dieses Modells eine theoretische Linienform ermittelt werden. Diese muß dann mit der Form des gemessenen Spektrums verglichen werden.

Ein weiterer großer Nachteil der FOURIER-Transformation liegt darin, daß ihr im Prinzip die Entwicklung eines Signals in ebene Wellen von unendlicher Dauer zugrundeliegt und damit nicht ermittelt werden kann, wann und wie lange eine bestimmte Frequenzkomponente im Signal vorkommt [20]. Gerade solche zeitabhängigen Änderungen von Frequenzanteilen aber sind zum Beispiel bei der Betrachtung chemischer Reaktionen von Interesse, um deren Kinetik untersuchen zu können.

Zur Auswertung von NMR-Signalen bei Anwesenheit chemischer Reaktionen bieten sich daher Wavelets an, da sie eine Zeit-Frequenz-Darstellung der Signale erlauben, die zudem völlig ohne eine Modellvorstellung der Kinetik der Reaktion oder des Austauschvorganges auskommt [4]. In dieser „natürlicheren“ Darstellung als Auftragung der Intensitäten in Abhängigkeit sowohl von der Zeit als auch der Frequenz erlaubt die Wavelet-Transformation das direkte Ablesen der Zeitentwicklung der Magnetisierung, und damit praktisch der Lösung der gekoppelten BLOCHgleichungen der einzelnen Spezies.

Die Wavelet-Transformierte $g(a, b)$ einer Funktion $f(t)$ mit dem Wavelet ψ ist definiert durch [20]:

$$g(a, b) = (\hat{T}f(t))(a, b) := \frac{1}{\sqrt{c_\psi}} |a|^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) dt \quad (3.109)$$

- a : Skalierungsparameter, $a \in \mathbb{R} \setminus \{0\}$
- b : Shiftparameter, $b \in \mathbb{R}$
- $f(t)$: zu transformierende Funktion
- $g(a, b)$: Wavelet-Transformierte von $f(t)$
- ψ : Wavelet
- c_ψ : Normierungskonstante, ergibt sich aus der Zulässigkeitsbedingung (Gl. 3.110)

Damit ψ ein Wavelet ist, muß sie quadratintegabel sein und die FOURIER-Transformierte $\hat{\psi}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-i\omega x} dx$ muß die folgende Zulässigkeitsbedingung erfüllen:

$$0 < c_\psi := 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|\hat{\psi}(\omega)|^2}{|\omega|} d\omega < \infty \quad (3.110)$$

- $\hat{\psi}(\omega)$: FOURIER-Transformierte von ψ
- c_ψ : Normierungskonstante

Aus dieser Bedingung folgt direkt, daß $\hat{\psi}(\omega)$ stetig in \mathbb{R} sein muß, woraus sich sofort als weitere Eigenschaft eines Wavelets ergibt, daß sein zeitlicher Mittelwert verschwindet:

$$0 = \hat{\psi}(\omega = 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t) dt \quad (3.111)$$

Die Zulässigkeitsbedingung ist für eine Funktion $\psi = \phi' \in L^2(\mathbb{R})$ erfüllt, wobei $\phi \in L^1(\mathbb{R})$ eine stetig differenzierbare Funktion ist.

Eine solche Funktion ist das „Mexican-Hat-Wavelet“ (Abb. 3.9):

$$\psi(x) = -\frac{d^2}{dx^2} e^{-x^2/2} = (1 - x^2) e^{-x^2/2} \quad (3.112)$$

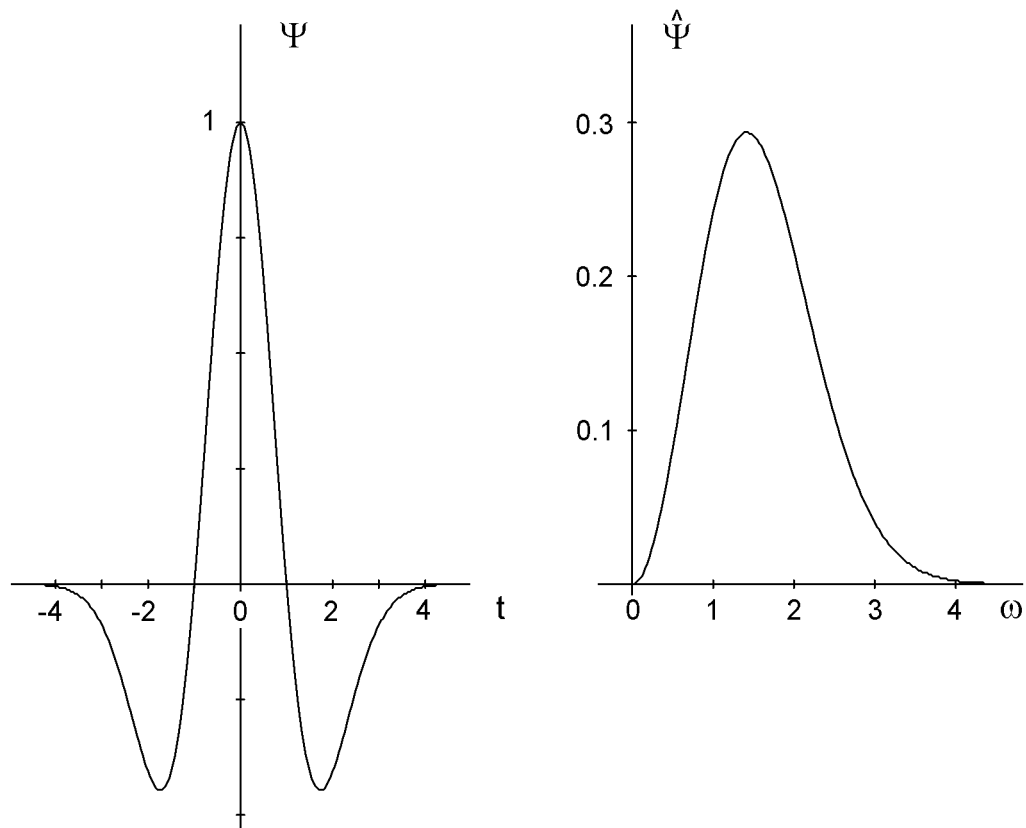


Abbildung 3.9: Mexican-Hat-Wavelet und seine FOURIER-Transformierte (nach [20])

Seine FOURIER-Transformierte $\hat{\psi}(\omega)$ hat dabei folgende Eigenschaften:

$$\hat{\psi}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \omega^2 e^{-\omega^2/2} \quad (3.113)$$

$$c_\psi = 1 \quad (3.114)$$

$$\omega_0 = \sqrt{2} \quad (3.115)$$

$$\hat{\psi}(\sqrt{2}) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}e} \quad (3.116)$$

- $\hat{\psi}(\omega)$: FOURIER-Transformierte von ψ
- c_ψ : Normierungskonstante aus der Zulässigkeitsbedingung (Gl. 3.110)
- ω_0 : Stelle des globalen Maximums von $\hat{\psi}(\omega)$

Diese Waveletfunktion hat sowohl im Zeit- als auch im Frequenzbereich recht gute Lokalisierungseigenschaften. Sie wurde in der vorliegenden Arbeit bei der Transformation der temperaturabhängig gemessenen Signale des N,N-Dimethylacetamids zugrundegelegt.

Kapitel 4

Experimentelle Durchführung und Diskussion der Ergebnisse

4.1 Verwendete Spektrometer

Für die Aufnahme des Beispielspektrums des im folgenden beschriebenen 90MHz-Probenkopfes wurde ein hochauflösendes NMR-Spektrometer des Typs WM 250 der Firma Bruker verwendet, der Miniaturprobenkopf für die Frequenz 15MHz wurde an einem Bruker MSL 400 betrieben. Die Messungen an N,N-Dimethylacetamid wurden bei einer Frequenz von 400MHz in einem Hochauflösungs- ^1H -Probenkopf im Kryomagneten des MSL 400 aufgenommen.

4.2 Entwicklung einer miniaturisierten NMR-Sonde

4.2.1 90MHz-Probenkopf

Als Vorversuch im Hinblick auf die Miniaturisierung ist ein Probenkopf in einem 5mm-NMR-Probenröhrchen, wie es üblicherweise für die hochauflösende Flüssigkeits-NMR verwendet wird, aufgebaut worden. Eine Schemazeichnung dieses Probenkopfes ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Die Spule von 1cm Länge aus Kupferlackdraht der Stärke 0,08mm mit 8 Windungen und damit mit einer Induktivität von ca. 55nH ist auf einen Teflonschlauch mit Außendurchmesser 3mm und Innendurchmesser 2mm aufgebracht, wobei die Drahtenden durch kleine Löcher im Schlauch geführt und dadurch fixiert wurden. Der Kondensator des Schwingkreises ist ein selbstgefertigter Zylinderkondensator. Die beiden Kondensatorplatten bestehen aus selbstklebender Kupferfolie, die auf die Innen- und Außenseite des spulentragenden Schlauches geklebt wurde. Der Kondensator hat eine Länge von 16cm und erhielt so eine Kapazität von ca. 45pF.

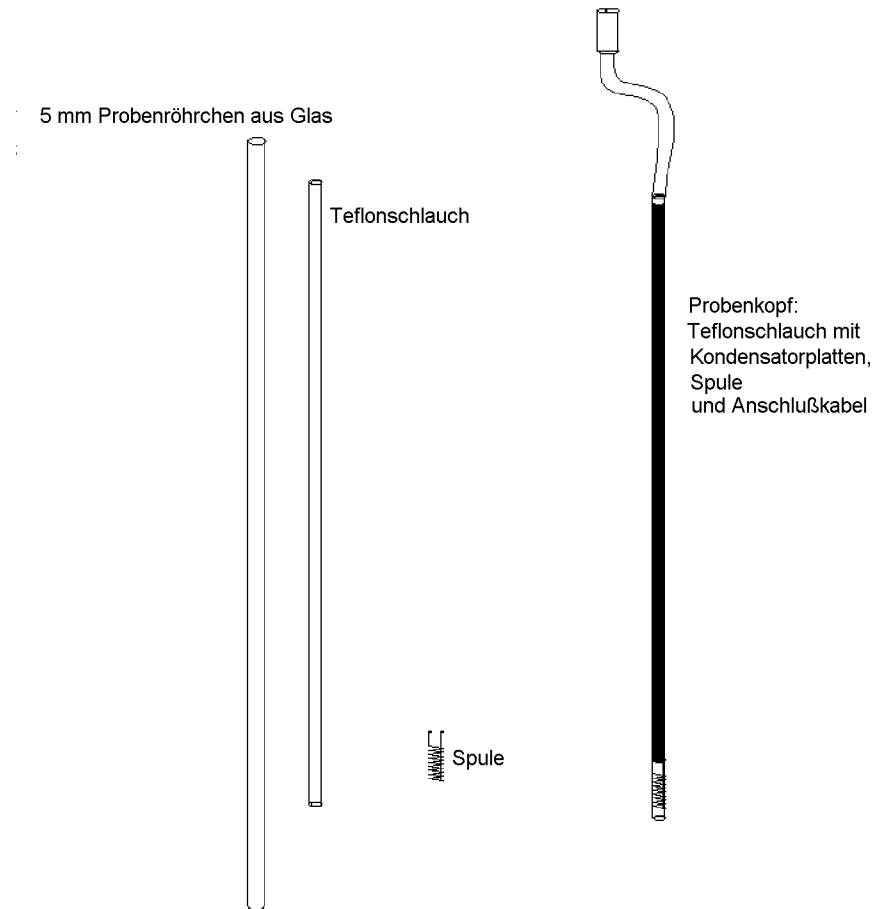
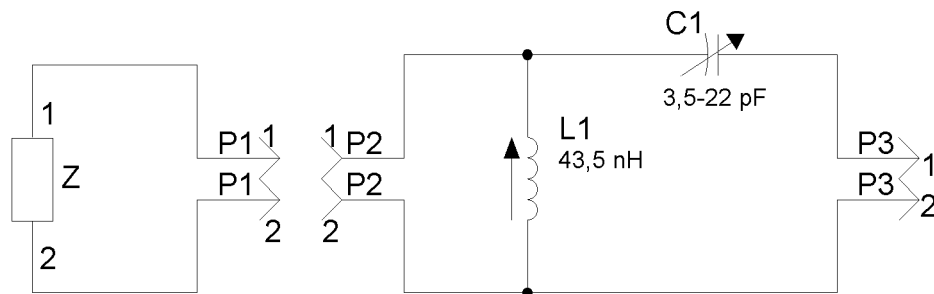


Abbildung 4.1: Aufbau eines 90MHz-Probenkopfes in einem 5mm-Probenröhrchen

Aus Spule und Kondensator ist ein Parallelschwingkreis aufgebaut worden. Als Anschluß ist ein kurzes Stück RG58-Kabel mit einem SMB-Stecker an den Schwingkreiskondensator gelötet worden. Dieses Kabel transformierte die Schwingkreisimpedanz auf einen Wert von $(2,154 - 29,17i)\Omega$ bei 90MHz.

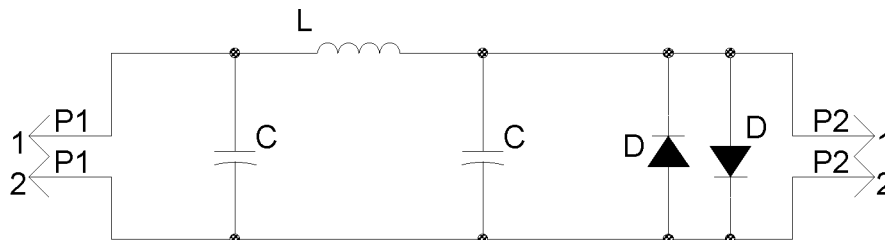
Diese Impedanz ist mit der folgenden Schaltung auf einen Wert von 50Ω (reell) abgestimmt worden (Abb. 4.2):

Der komplexe Widerstand Z ist in dieser Abbildung das Ersatzschaltbild für den gesamten Probenkopf einschließlich des Anschlußkabels. Die Anpassungsschaltung ist auf einer Lochrasterplatine aufgebaut, Kondensator und Spule sind einstellbar. Die Einstellbarkeit der selbstgewickelten Spule wird dadurch erreicht, daß sie auf eine Messingschraube gewickelt wurde, die durch Heraus- und Hereindrehen eine variable Zahl von Windungen kurzschließt. Die gesamte Schaltung findet in einem kleinen Aluminiumgehäuse Platz, an dem auch die nach außen

Abbildung 4.2: 50 Ω -Anpassung des 90MHz-Probenkopfes

geführten Anschlußbuchsen in SMB- und BNC-Norm befestigt sind.

Das $\lambda/4$ -Netzwerk für die Resonanzfrequenz 90MHz ist dabei nach der Schaltung in Abb. 4.3 aufgebaut worden.

Abbildung 4.3: $\lambda/4$ -Netzwerk

Bei dieser Resonanzfrequenz benötigt man Kondensatoren von 35,36...pF und eine Spule der Induktivität $L = 88,41...$ nH. Die Einstellbarkeit zur Feinjustage der Kapazitäten und Induktivitäten wurde durch die Verwendung von Drehkondensatoren und teilweise kurzschließbaren Schrauben erreicht. Eines der Diodenpaare (1N4148) (vgl. hierzu Abb. 2.1 auf Seite 10) ist dabei mit auf die Platine des $\lambda/4$ -Netzwerkes aufgebracht worden. Die gesamte Schaltung ist wieder in ein Aluminiumgehäuse eingesetzt worden.

Die Miniaturprobenröhrchen für diesen Probenkopf werden aus Glaskapillaren der Stärke 1,6mm mit Innendurchmesser 1,2mm gefertigt. Nach dem Befüllen wird das Röhrchen von unten in den spulentragenden Schlauch gesteckt und der gesamte Aufbau wird in das 5mm-Glasröhrchen eingeschoben. Die Probenröhrchen haben eine Höhe von ca. 2cm, so daß eine Probenmenge von ca. 20 μ l eingefüllt werden kann, von denen sich aber nur ca. 10 μ l innerhalb der Spule befinden. Das Einbringen der Flüssigkeit in das Probenröhrchen erfolgt mit Hilfe einer Spritze mit aufgesetzter Hohnadel.

Das Magnetfeld liefert ein 90MHz-Magnet der Firma Perkin-Elmer (Magnetfeldstärke 2,1114T) aus dem NMR-Spektrometer Modell R32, der eine Bohrung zur Aufnahme von 5mm-Glasröhrchen besitzt. Der Probenkopf ist so aufgebaut worden, daß die Spule am Ort der besten Feldhomogenität des Magneten liegt.

Der Vorverstärker ist ein Breitbandvorverstärker vom Typ 571 der Firma ITHACO, der sich durch ein geringes Eigenrauschen auszeichnet. Das Eingangsruschen liegt für Frequenzen oberhalb 10kHz bei $4\text{nV}/\sqrt{\text{Hz}}$, dieser Wert liegt aber immer noch um einen Faktor 4 über dem thermischen Eigenrauschen eines 50Ω -Widerstandes bei Raumtemperatur.

Das Widerstandsrauschen eines Widerstandes berechnet sich dabei wie folgt (vgl. z.B. [11]):

$$V_r = \sqrt{4kTR\Delta\nu} \quad (4.1)$$

- V_r : Rauschspannung
- k : Boltzmannkonstante, $k = 1,308 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$
- T : Temperatur
- R : OHMscher Widerstand
- $\Delta\nu$: Rauschbandbreite

Spektrum

Um zu überprüfen, ob ein Probenkopf mit einer derart kleinen Spule zur Aufnahme eines NMR-Signals geeignet ist, ist mit der beschriebenen Anordnung ein Spektrum einer geringen Menge Glycerin aufgenommen worden, das in Abbildung 4.4 zu sehen ist. Das Beispielspektrum ist ohne Probenrotation aufgenommen worden, da der Probenkopf der Einfachheit halber nicht für eine Rotation ausgelegt wurde. Auch wurde auf die Temperierung des Magneten verzichtet. Dadurch machen sich die Temperaturdrift des Magnetfeldes und die Magnetfeldinhomogenitäten natürlich recht stark bemerkbar. Das Spektrum dieses Vorversuchs zeigt aber deutlich, daß die Empfindlichkeit des Probenkopfes sehr gut ist, und die Verkleinerung der Probenspule bei der Miniaturisierung des Spektrometeraufbaus kein Problem darstellt.

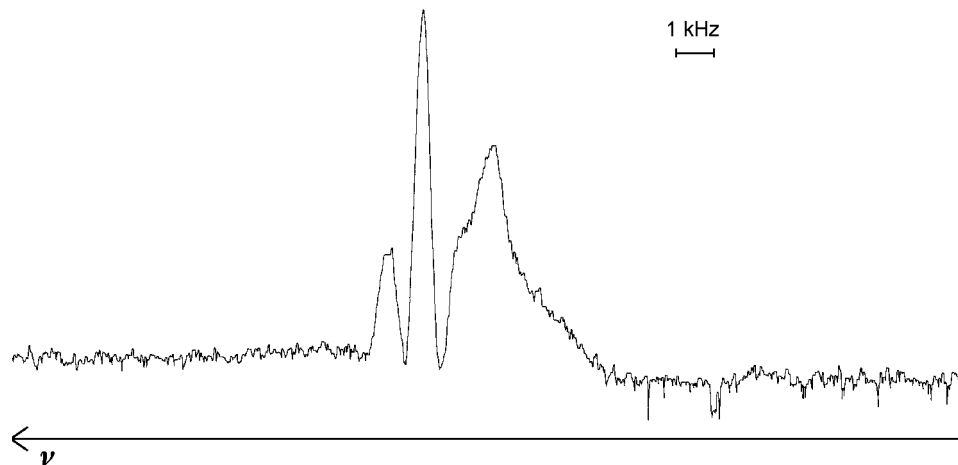


Abbildung 4.4: Spektrum von Glycerin, aufgenommen mit dem 90MHz-Probenkopf

4.2.2 Miniaturisierung des Magneten

Magnetaufbau

Der nächste Schritt der Miniaturisierung bestand darin, auch die Magnetanordnung, die das B_0 -Feld erzeugt, zu verkleinern. Hierfür wurden zwei Permanentmagnete NE205 der Firma IBS Magnet aus einer Nd-Fe-B-Legierung verwendet, die sich durch hohe Magnetfeldstärken auszeichnen. Dies ist insbesondere von Bedeutung, da wegen der Justierbarkeit des Magnetaufbaus auf ein Joch verzichtet wurde. Die Leistungsfähigkeit dieser Magnetlegierung ist eindrucksvoll in einem kurzen Übersichtsartikel von KRONMÜLLER [21] dargelegt. Magnete aus diesem Werkstoff erreichen das größte bisher erreichte Energieprodukt, das bei über 400kJ/m^3 liegt.

Die beiden zylindrischen Magnetscheiben von 2cm Durchmesser und 5mm Höhe wurden in eine selbstgebaute Vorrichtung eingebaut, die es erlaubt, die Stirnflächen der Magnete parallel zueinander auszurichten und den Abstand zwischen diesen Flächen zu justieren, um so das Magnetfeld und seine Homogenität einzustellen. Abbildung 4.5 ist eine Sprengzeichnung dieser Vorrichtung.

Die beiden Magnetscheiben wurden mit einem Zweikomponentenkleber in zylindrische Töpfe eingeklebt. In den Boden dieser Töpfe sind von deren Unterseite aus drei Gewindestangen (M3) geschraubt und durch Einkleben fixiert worden. Die Haltevorrichtung besteht aus zwei dreieckigen Messingblechen, die mit 30mm

Im Hinblick auf ein optimales Signal ist die Probenkopfdicke also relativ gering zu halten, eine Vorgabe, die im wesentlichen durch die Größe der verwendeten elektronischen Bauteile begrenzt wird. Um die Bauteilgröße klein zu halten, wurden SMD-Bauteile ausgesucht (SMD: surface mounted devices).

In Abbildung 4.6 ist eine Fotografie des Magnetaufbaus mit eingeschobenem Probenkopf dargestellt. Man erkennt rechts und links die Justierschrauben, die die Lage der Polflächen zueinander festlegen. Die im Vordergrund liegende Längenskala macht die Abmessungen des gesamten Aufbaus deutlich. Unterhalb des oberen Abstandshalters zwischen den Seitenblechen ist im Probenkopf die Öffnung zur Aufnahme des Probenröhrchens zu erkennen.

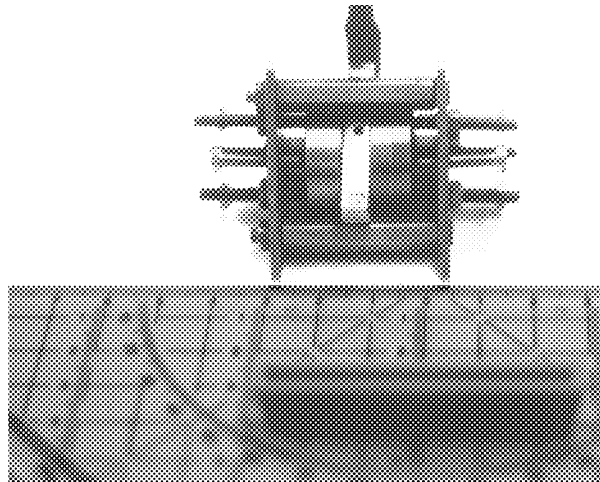


Abbildung 4.6: Foto des Magnetaufbaus mit Probenkopf

Magnetsonden

Um die Stärke des Magnetfeldes zwischen den Stirnflächen zu bestimmen, wurden kleine Meßsonden aufgebaut, die im wesentlichen aus HALLsonden vom Typ KSY 14 und KSY 44 der Firma Siemens bestehen. Die HALLsondenanschlüsse wurden jeweils auf eine Platine gelötet, so daß mit Hilfe eines Steckanschlusses die elektrische Kontaktierung realisiert werden konnte. Die Platinen wurden weiterhin mit einer Bohrung versehen, die es erlaubt, die Sonden in eine selbstgebaute Standvorrichtung einzuspannen. Eine Schemazeichnung des HALLsondenaufbaus findet sich in Abbildung 4.7.

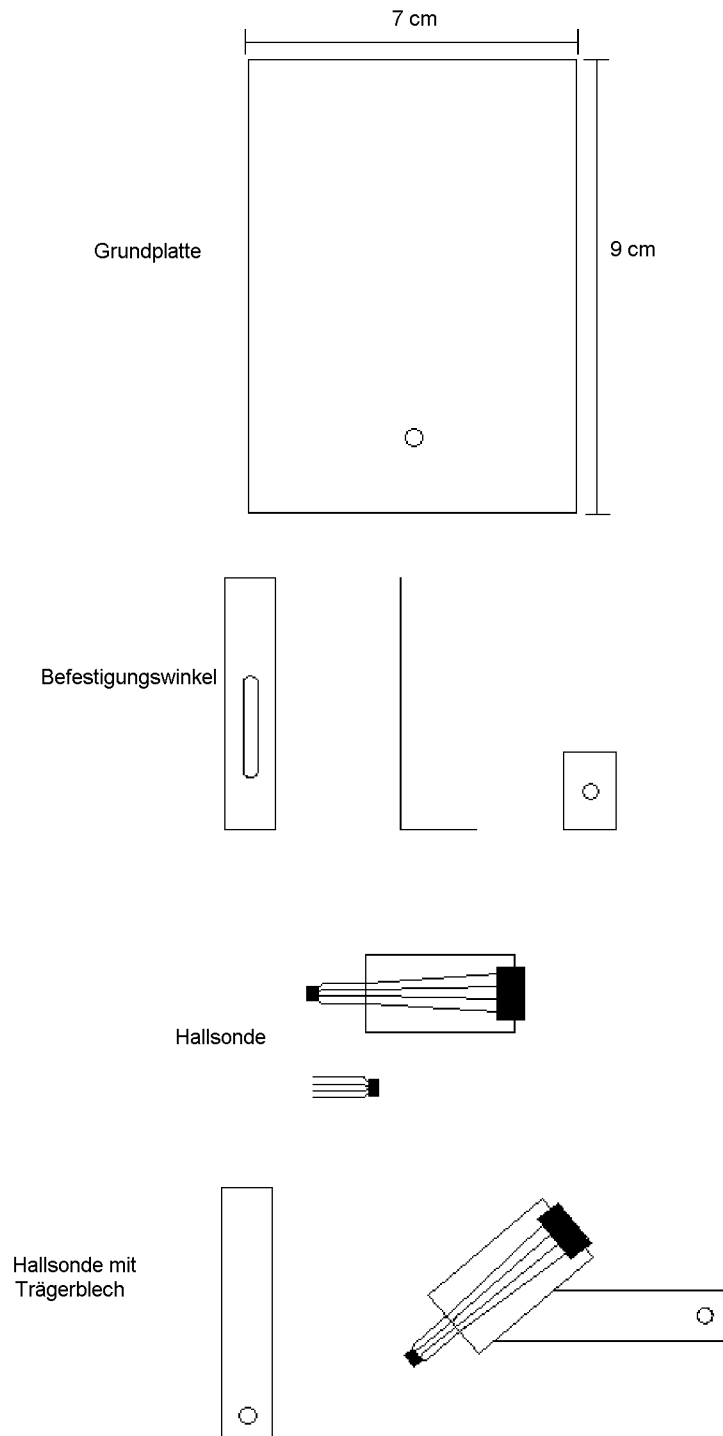


Abbildung 4.7: HALLsonden zur Magnetfeldmessung

Zur Eichung der Magnetsonden wurden sie in ein Magnetfeld bekannter Stärke eingebracht, und verschiedene HALLströme eingestellt. Es wurden jeweils die sich einstellenden HALLspannungen gemessen. Das verwendete Magnetfeld lieferte der geregelte Elektromagnet eines Spektrometers des Typs CXP 100 der Firma Bruker.

In den folgenden Tabellen und Diagrammen sind die Meßwerte der Eichungen aufgeführt:

KSY 14			
I/mA	U/V	B/T	$\frac{U/B}{V/T}$
5	2,2642	1,81687	1,2462
4	1,8177	1,81684	1,0005
3	1,3626	1,81676	0,7500
2	0,9119	1,81671	0,5460
1	0,4627	1,81672	0,2547

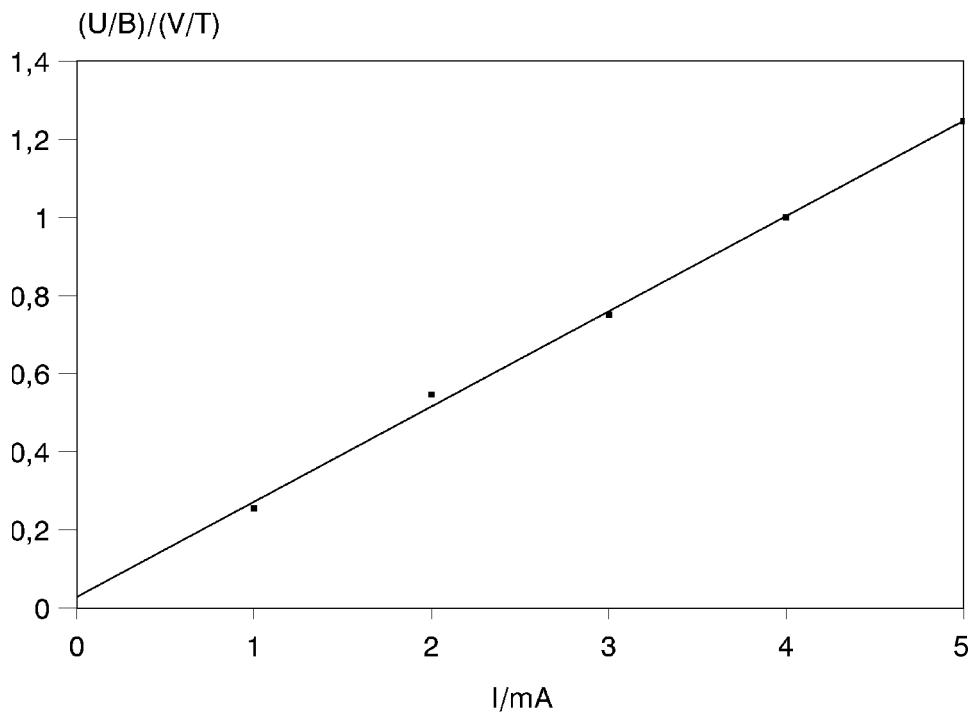


Abbildung 4.8: Eichmessung der HALLsonde KSY 14

KSY 44			
I/mA	U/V	B/T	$\frac{U/B}{V/T}$
7	2,3062	1,81685	1,2693
6	1,9880	1,81685	1,0942
5	1,6501	1,81686	0,9082
4	1,3238	1,81677	0,7287
3	0,9956	1,81673	0,5480
2	0,6700	1,81669	0,3688
1	0,3395	1,81675	0,1869

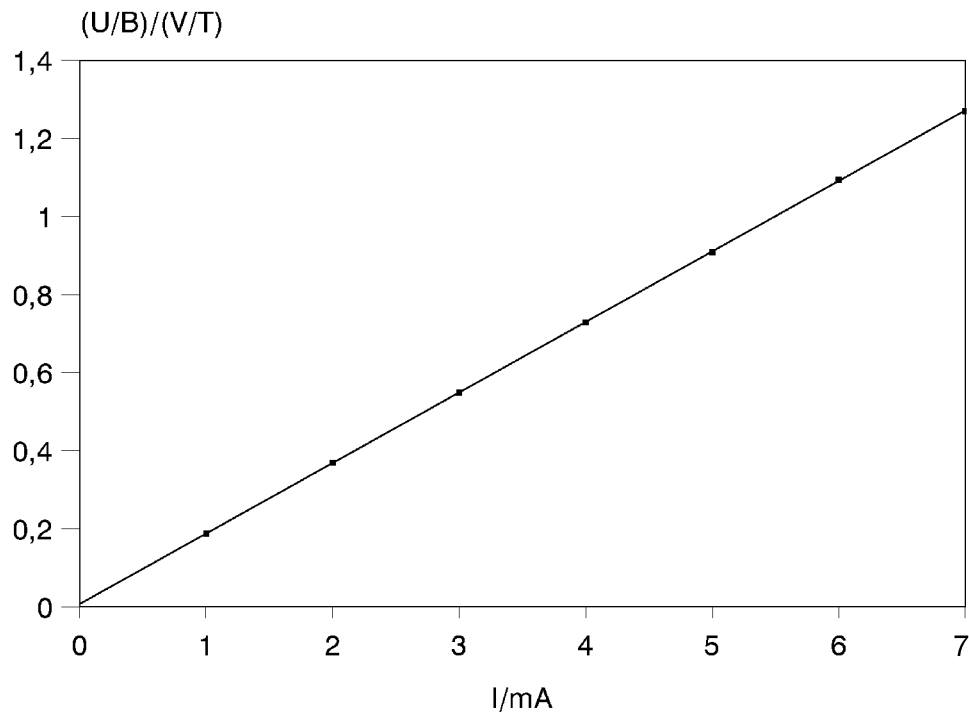


Abbildung 4.9: Eichmessung der HALLsonde KSY 44

Für den Sensor KSY 14 ergibt die lineare Regression folgende Abhängigkeit des Quotienten aus HALLspannung U und Magnetfeld B vom HALLstrom I bei einem Regressionskoeffizienten von 0,9988...:

$$\left(\frac{U}{B}\right) / \left(\frac{V}{T}\right) = 0,02823 + 0,24375 \cdot (I/mA) \quad (4.2)$$

U : HALLspannung
 B : Magnetfeld
 I : HALLstrom

Beim Sensor KSY 44 gilt mit einem Regressionskoeffizienten von 0,99998...:

$$\left(\frac{U}{B}\right) / \left(\frac{V}{T}\right) = 0,006557142 + 0,18065 \cdot (I/mA) \quad (4.3)$$

Man sieht an den Eichmessungen, daß je nach eingestelltem HALLstrom das zu messende Magnetfeld selbst etwas beeinflußt wird. Zur Messung des Magnetfeldes in der miniaturisierten Magnetanordnung wurden die Sonden daher jeweils aus zwei entgegengesetzten Richtungen zwischen die Stirnflächen der Magnete geschoben, verschiedene HALLströme eingestellt und die HALLspannungen festgestellt.

Die beiden Werte für die HALLspannungen wurden dann jeweils gemittelt, die Streuung der Werte diente zur Abschätzung der Genauigkeit der Messung.

Mit Hilfe der Eichmessung konnte nun die Magnetfeldstärke im Inneren der Anordnung berechnet werden.

Folgende Werte ergaben sich dabei für die beiden HALLsensoren:

KSY 14			
I/mA	U/V	$\frac{U/B}{V/T}$	B/T
5	0,44±0,02	1,247±0,057	0,353±0,016
4	0,34±0,02	1,003±0,059	0,339±0,020
3	0,26±0,01	0,759±0,029	0,342±0,013
2	0,17±0,01	0,516±0,030	0,330±0,019

KSY 44			
I/mA	U/V	$\frac{U/B}{V/T}$	B/T
7	0,45±0,02	1,271±0,056	0,354±0,016
6	0,41±0,02	1,090±0,053	0,376±0,018
5	0,34±0,03	0,910±0,080	0,374±0,033
4	0,25±0,01	0,729±0,029	0,343±0,014
3	0,20±0,02	0,549±0,055	0,365±0,036

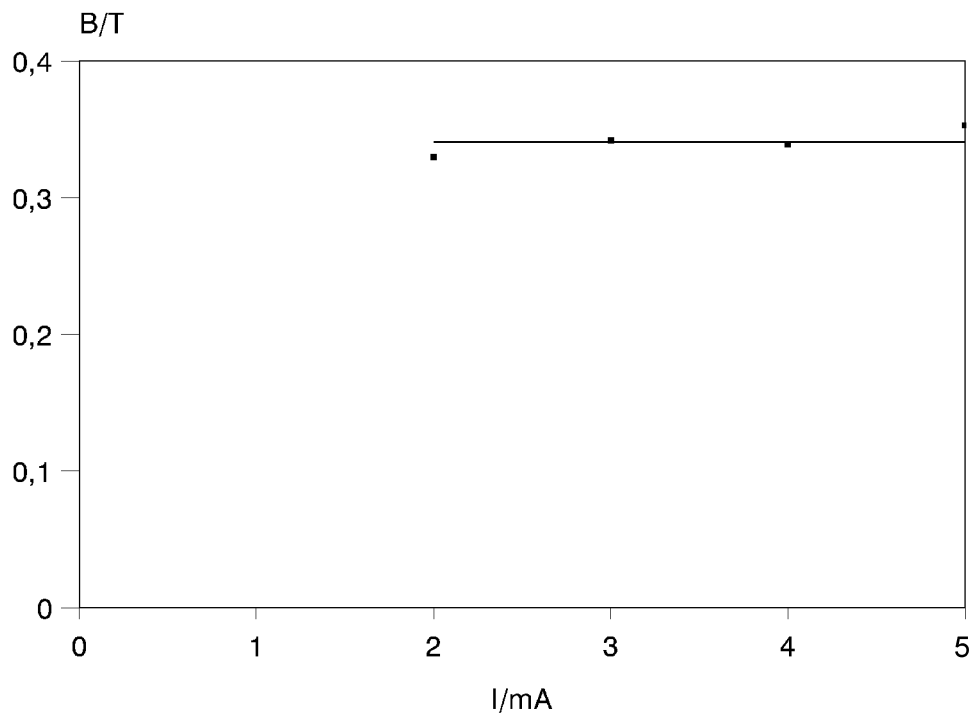


Abbildung 4.10: Magnetfeldmessung mit der HALLsonde KSY 14

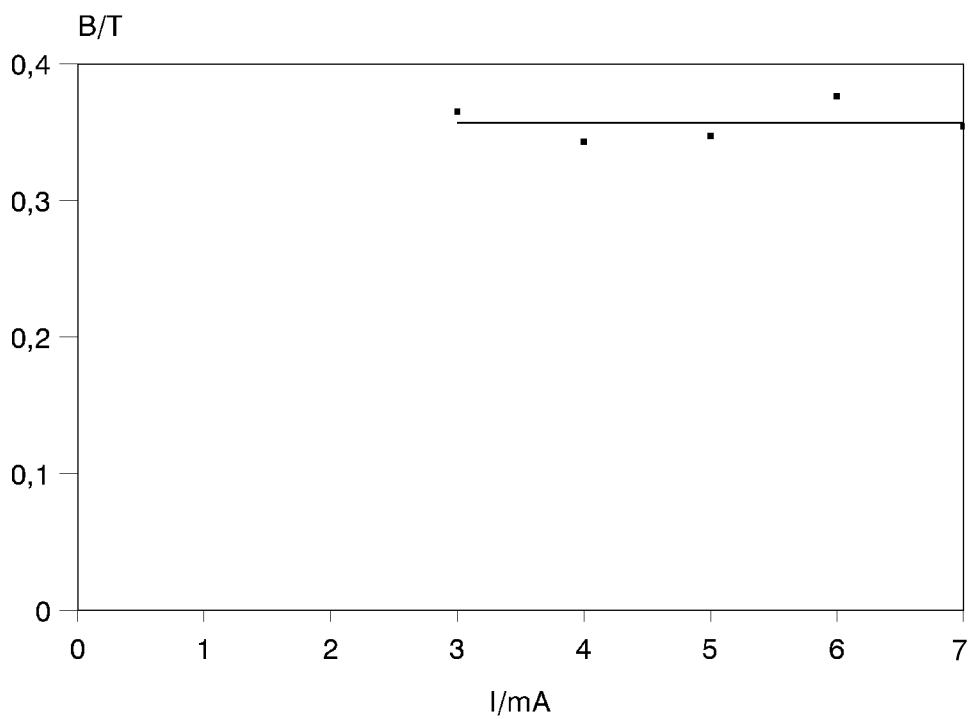


Abbildung 4.11: Magnetfeldmessung mit der HALLsonde KSY 44

Mit dem Sensor KSY 14 erhält man einen mittleren Wert von 0,341T bei einer Standardabweichung von 0,009T, mit dem Sensor KSY 44 ergeben sich $(0,362 \pm 0,014)$ T. Der mittlere Wert über alle neun Punkte liegt bei $(0,353 \pm 0,016)$ T.

Die Messung ergibt damit einen Wert von 0,35T, diese Feldstärke entspricht einer Protonenresonanzfrequenz von 14,9MHz.

4.2.3 15MHz-Probenkopf

Für die Protonenresonanzfrequenz von ca. 15MHz, die durch das Magnetfeld der Miniaturanordnung vorgegeben wird, ist ein Probenkopf entwickelt worden, der den Resonanzkreis und die Anpassung auf 50Ω enthält.

Der gesamte Probenkopf ist als Einheit auf einer Platine aufgebaut. Zur Abschirmung dient eine Hülle aus selbstklebender Kupferfolie. Die Dicke der Folie beträgt $35\mu\text{m}$ und entspricht somit gut zwei Skintiefen für eine Frequenz von 15MHz, so daß eine hinreichende Abschirmung gewährleistet wird.

Die Skintiefe δ ist ein Maß dafür, wie stark elektromagnetische Wellen beim Eintritt in einen Leiter gedämpft werden. Die Vektoren der elektrischen und magnetischen Feldstärke werden exponentiell geschwächt und haben im Abstand δ von der Oberfläche mit dem Faktor $1/e$ abgenommen.

Die Skintiefe berechnet sich nach [22] wie folgt:

$$\delta = (\omega_0 \mu_L \sigma_0 / 2)^{-1/2} \quad (4.4)$$

Mit $\omega_0 = 2\pi \cdot 15\text{MHz}$ und $\mu_L = 4\pi \cdot 10^{-7}\text{VsA}^{-1}\text{m}^{-1}$ sowie der spezifischen Leitfähigkeit von Kupfer $\sigma_0 = (1,72 \cdot 10^{-8}\Omega\text{m})^{-1}$ [17] ergibt sich: $\delta = 17\mu\text{m}$.

Die tuning- und matching-Kondensatoren sind als SMB-Trimmer ausgefertigt und ihre Einstellelemente sind durch Bohrungen in der Abschirmung für einen Abgleichstift zugänglich. Ein etwas vergrößertes Layout der Platine ist in Abbildung 4.12 dargestellt, in Abbildung 4.13 sieht man den fertig aufgebauten Probenkopf. Der schwarze Strich auf der Außenseite markiert die Lage der Spule, die Kennzeichnungen M und T sind neben den Bohrungen zu den tuning- und matching-Kondensatoren aufgebracht. Auf dem Foto ist auch der SMB-Anschlußstecker gut zu erkennen. Die Abmessungen des Probenkopfes betragen ohne den Anschlußstecker: Höhe ca. 34mm, Breite ca. 18mm, Dicke ca. 2mm. Diese Bauteildicke entspricht dem optimalen Polflächenabstand für einen Homogenitätsparameter von 0,01 ppm. (vgl. Kapitel 3.1.1). Wie schon oben erwähnt, ist eine derartig gute Homogenität in der Praxis nicht zu erreichen, aber durch diese mechanische Einstellung kann man davon ausgehen, daß man eine optimale Homogenität des Magnetfeldes eingestellt hat.

Als Spulenträger dient eine Kapillare mit Außendurchmesser 1,6mm und Innendurchmesser 1,2mm. Diese Kapillare entspricht denen, die im 90MHz-Probenkopf als Probenröhrchen Verwendung fanden. Die Spule mit 50 Windungen

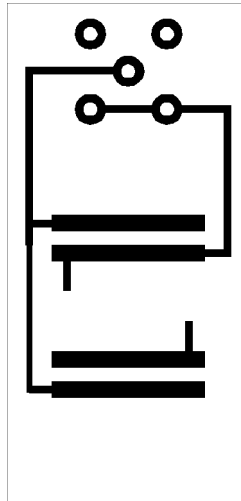


Abbildung 4.12: Layout des 15MHz-Probenkopfes

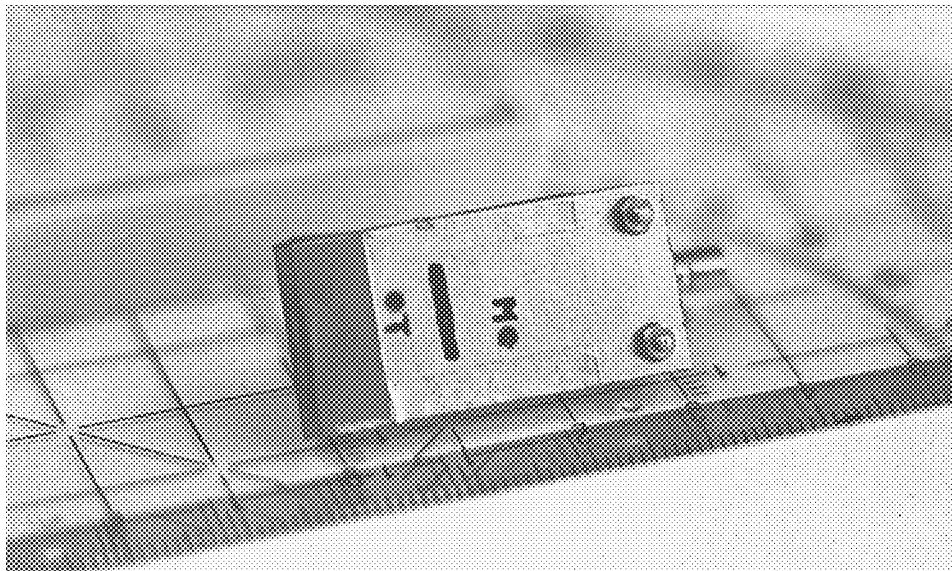


Abbildung 4.13: Foto des 15MHz-Probenkopfes

auf einer Länge von 8mm ist aus demselben Kupferlackdraht von 0,08mm Dicke gewickelt worden, der auch für die Spule des 90MHz-Probenkopfes verwendet worden war und hat eine Induktivität von ca. 785nH. Der OHMsche Widerstand bei der Frequenz von 15MHz ist zu $1,9\Omega$ abgeschätzt worden.

In der folgenden Abbildung 4.14 ist die Beschaltung der Probenkopfplatine gezeichnet. Mit dieser Schaltung wird der Probenkopf auf eine Impedanz von 50Ω angepaßt.

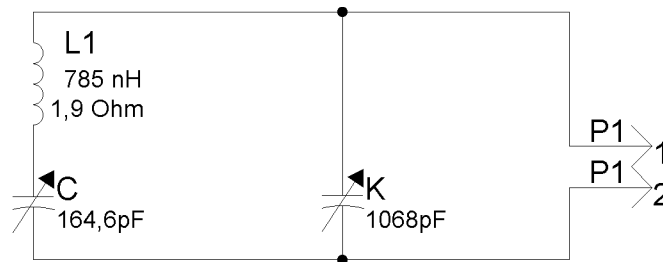


Abbildung 4.14: Schaltplan des 15MHz-Probenkopfes

Das $\lambda/4$ -Netzwerk entspricht von der Schaltung und vom Aufbau her dem, das für den 90MHz-Probenkopf aufgebaut wurde (Abb. 4.3). Die Kapazität beträgt hier $212,20\dots\mu\text{pF}$, die Induktivität $530,51\dots\text{nH}$.

Als Probenröhrchen dienen Schmelzpunktbestimmungsröhrchen mit Außendurchmesser 1mm. Die Probenröhrchen können durch eine durchgebohrte Öffnung der Abschirmung in den Spulenträger eingeschoben werden. Die effektive Probenmenge beträgt in diesen Röhrchen ca. $5\mu\text{l}$. Auch in diese Probenröhrchen wird die Probe mit Hilfe einer dünnen Kanüle eingefüllt.

Am Rande sei noch erwähnt, daß nach Abschluß des experimentellen Teils der vorliegenden Arbeit ein sehr ähnlicher Ein-Platinen-Aufbau eines NMR-Probenkopfes durch eine andere Arbeitsgruppe entwickelt wurde [23]. Dieser Aufbau wird aber in die Bohrung eines konventionellen Magneten eingeführt und ist nicht Teil einer im ganzen miniaturisierten Einheit aus Probenkopf und Magnetaufbau.

Spektrum

Abbildung 4.15 zeigt ein Spektrum von Wasser, das mit dieser Versuchsanordnung aufgenommen wurde. Aufgrund der kleinen Spule ist nach dem BIOT-SAVARTSchen Gesetz (Gleichung 3.3) die Ausgangsleistung des Spektrometers entsprechend abzuschwächen. Auch bei der geringsten Stufe der Ausgangsleistung, die am Spektrometer MSL400 eingestellt werden konnte, war die B_1 -Feldstärke immer noch so hoch, daß die Zeitdauer eines π - oder $\pi/2$ -Pulses so kurz war, daß sie nur schwierig einzustellen war.

Auch hier zeigt sich eine gute Empfindlichkeit des Probenkopfes. Die Linienbreite des Signals muß von Inhomogenitäten des äußeren Magnetfeldes herrühren. Die mechanische Einstellung der Polflächen relativ zueinander ist in der Praxis

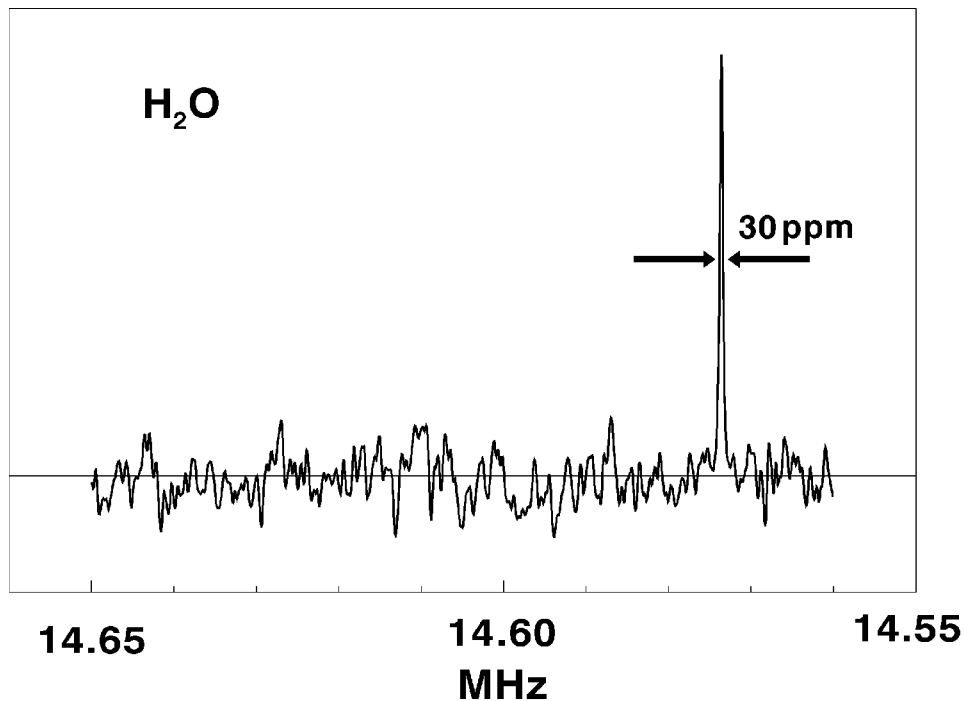


Abbildung 4.15: Spektrum von Wasser, aufgenommen mit dem 15MHz-Probenkopf

also allein nicht ausreichend, um unterschiedliche chemical shifts von Protonen aufzulösen.

Zur Optimierung dieses und einiger anderer Parameter des hier vorgestellten Prototyps einer miniaturisierten kompakten NMR-Sonde für einen in-situ Einsatz sei auf den Ausblick im folgenden Unterkapitel verwiesen.

4.2.4 Praktische Aspekte für die in-situ Anwendung als Sonde

Um die Magnetfeldhomogenität zu optimieren, könnte man noch eine Shimvorrichtung konstruieren.

Eine Einrichtung zur Probenrotation, wie sie in der hochauflösenden NMR-Spektroskopie angewendet wird, ist hier aus Gründen der Kompaktbauweise mit höherem Aufwand verbunden, aber durchaus vorstellbar.

Die Auswirkungen der Magnetfeldinhomogenität können alternativ auch mit Hilfe geeigneter Pulsfolgen kompensiert werden. Ein Beispiel dafür findet sich in [24]. WEITEKAMP und Mitarbeiter haben das Verfahren TSCTES (Total Spin Coherence Transfer Echo Spectroscopy) entwickelt, das unter Ausnutzung dipolarer Kopplung der beobachteten Spins eine Pulsfolge zur Unterdrückung der

inhomogenen Verbreiterung bewirkt. Eine verallgemeinerte Darstellung einer solchen Pulsfolge nach [24] ist in Abb. 4.16 dargestellt.

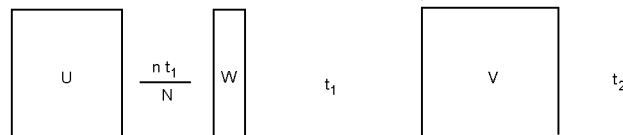


Abbildung 4.16: TSCTES-Pulsfolge nach [24]

U ist dabei eine Sequenz, die eine N-Quantenkohärenz präpariert, das ist hier ein Übergang zwischen den beiden äußeren ZEEMAN-Niveaus. Dieser Zustand entwickelt sich über eine Zeitdauer nt_1/N . W symbolisiert nun eine Pulssequenz, die den Spinzustand in eine n-Quantenkohärenz transferiert. Nach der Zeit t_1 ist ein n-Quantenecho vorhanden, das für $n > 1$ durch die zusätzliche Pulsfolge V in beobachtbare Einquantenkohärenzen umgewandelt wird. Die FOURIER-Transformation bezüglich t_1 liefert dann das Spektrum ohne den störenden Einfluß der Magnetfeldinhomogenität.

Abbildung 4.17 zeigt ein eindrucksvolles Beispiel der Wirksamkeit des Verfahrens. In Teil a) der Abbildung ist ein Spektrum von Acetaldehyd in einem nematischen Flüssigkristall mit Einfluß der inhomogenen Verbreiterung dargestellt, in Teil b) eines, in dem die Verbreiterung durch TSCTES ausgeschaltet wurde. Teil c) ist eine Simulation für ein entsprechendes Spinsystem.

Um den miniaturisierten Gesamtaufbau als in-situ Sonde in Flüssigkeiten einsetzen zu können, muß dafür gesorgt werden, daß die Probe, also ein Teil der die Sonde umgebenden Lösung, definiert in die Spule gelangt.

Der oben beschriebene Aufbau mit kleinen einschiebbaren Probenröhrchen könnte dazu in einer Weiterentwicklung durch einen dünnen Schlauch, der durch die spulentragende Kapillare geführt wird, ersetzt werden. Durch eine geeignete Pumpvorrichtung wäre es dann möglich, Probenvolumina direkt in das Spuleninnere einzusaugen.

Um die Sonde auch in möglicherweise aggressiven Flüssigkeiten betreiben zu können, sollte der gesamte Aufbau eingekapselt werden. Das hätte den zusätzlichen Vorteil, daß die mechanische Justage sich nicht mehr verstellen kann, andererseits ist ein späteres Nachtrimmen der matching- und tuning-Einstellung mit einem größeren Aufwand verbunden oder sogar unmöglich.

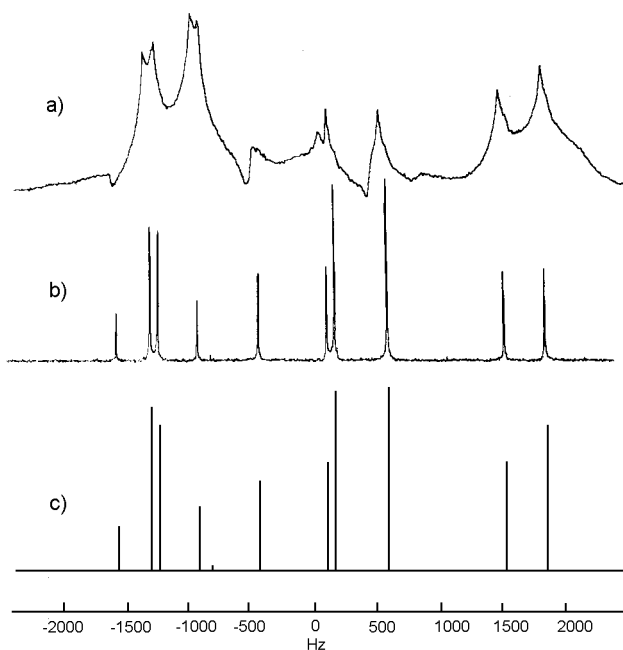


Abbildung 4.17: Spektrum von Acetaldehyd mit TSCTES nach [24]

4.3 Ausblick: Weitere Miniaturisierung durch mechanisch detektierte NMR

Als Ausblick sei auf einen weiteren Schritt der Miniaturisierung hingewiesen, der darin besteht, die zu untersuchende Substanzmenge zu verringern. Gleichzeitig wird die Aufnahme der kernmagnetischen Resonanz durch ein Verfahren der mechanischen Detektion, wie schon in Kapitel 3 beschrieben, realisiert.

Die Substanzprobe wird hierbei auf eine ferromagnetische kleine Kugel aufgebracht, die im Feld eines Elektromagneten gehalten wird. Durch geeignet eingestrahlte RF wird die Magnetisierung der Probe periodisch variiert, wodurch eine ebenso variierende Kraftwirkung auf die Kugel ausgeübt wird. Eine geeignete Regelschleife, die aus einer Lichtschranke und einer Rückkoppelungsschaltung aufgebaut wird, steuert den Strom durch den Elektromagneten und erzeugt aus dem gesamten Aufbau einen gedämpften mechanischen Oszillator, dessen Parameter (Güte und Resonanzfrequenz) durch die Wahl der Beschaltung sehr frei einzustellen sind. Wie eine grobe Abschätzung in Kapitel 3 ergeben hat, müßte die Kugel einen Durchmesser von ca. $60\mu\text{m}$ haben.

Derartig kleine Kugeln standen in der Zeit der experimentellen Arbeiten nicht zur Verfügung, es konnte aber als erfolgreicher Vorversuch ein Aufbau hergestellt werden, mit dem es möglich war, eine kleine Stahlkugel des Durchmessers $0,7\text{mm}$

im Feld des Elektromagneten in der Schwebelage zu halten. Zum mechanischen Nachweis von NMR-Signalen ist diese Apparatur noch nicht in der Lage.

Die Entwicklung einer solchen Apparatur sollte in einer weiterführenden Arbeit möglich sein.

Eine Fotografie des bisher existierenden Aufbaus ist in der Abbildung 4.18 dargestellt, eine Gegenüberstellung des konventionellen Aufbaus zum mechanischen Nachweis kernmagnetischer Resonanz mit einem Kantileveraufbau und einem Interferometer und der hier vorgeschlagenen Alternative ist in den Abbildungen 4.19 und 4.20 zu sehen.

Im linken Teil der Abbildung 4.18 ist die auf einer Auflage fixierte Einheit aus Sender und Empfangsdiode der Lichtschranke zu erkennen, direkt rechts daneben liegt auf einem weißen Papierstreifen die kleine Stahlkugel. Dahinter sieht man als Bestandteil der Lichtschranke einen kleinen Spiegel. Im oberen Bereich ist der selbstgebaute Elektromagnet zu erkennen. Der vertikale Abstand der Lichtschranke zur Magnetunterkante kann durch die Justage der Auflagefläche in Höhe und Neigung optimiert werden. Hierzu ist diese mit drei Stellschrauben versehen. Die Neigung des Gesamtaufbaus ist ebenfalls über drei Stellelemente einstellbar, eine dieser Schrauben ist im Vordergrund zu erkennen.

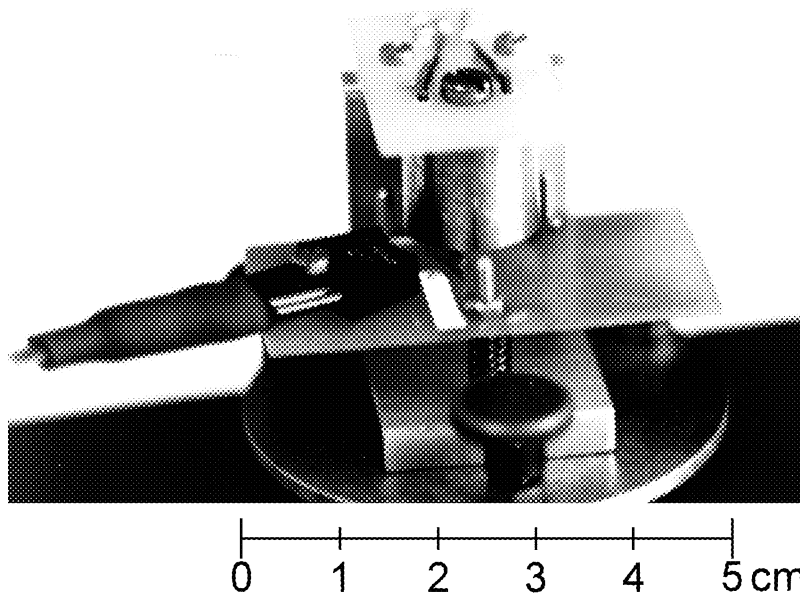


Abbildung 4.18: Fotografie des Vorversuchs zur mechanisch detektierten NMR

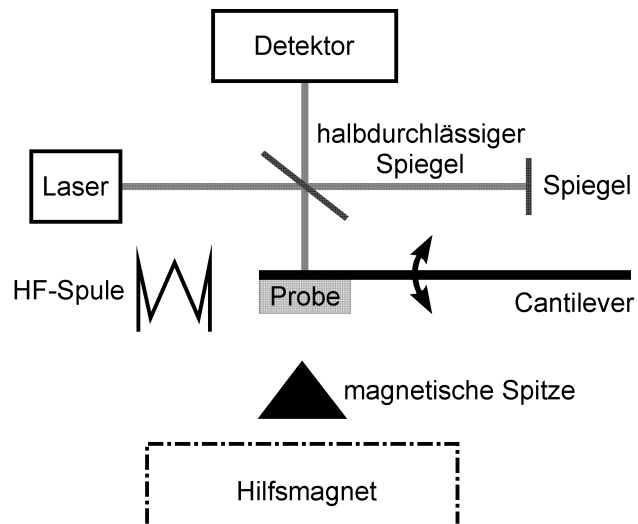


Abbildung 4.19: Skizze eines Kantileveraufbaus zur mechanisch detektierten NMR

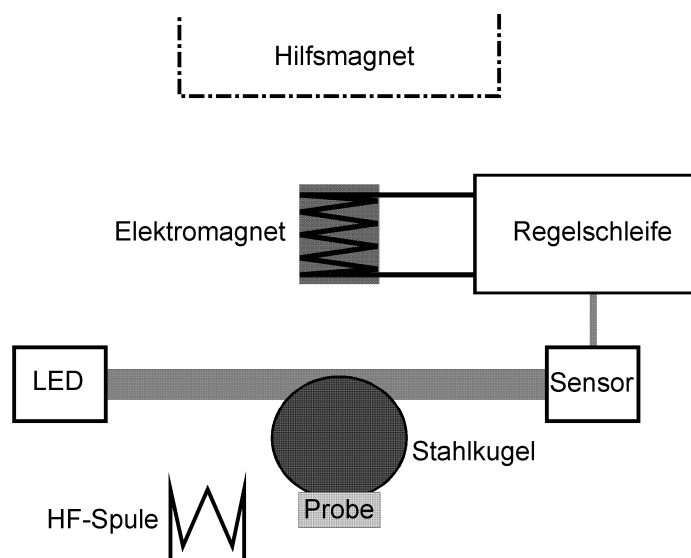


Abbildung 4.20: Skizze eines Kugelaufbaus zur mechanisch detektierten NMR

4.4 Beobachtung schneller Vorgänge

Beim in-situ Einsatz einer NMR-Sonde zur Verfolgung chemischer Reaktionen tritt oft die Anforderung auf, schnelle chemische Reaktionen zu beobachten.

Als Beispiel für eine Auswertung von NMR-Signalen derartiger Reaktionen mit Hilfe von Wavelets wurden Messungen von Übergangs-FIDs von N,N-Dimethylacetamid durchgeführt.

Die Methylgruppen des N,N-Dimethylacetamids führen einen 180°-flip aus (Abb. 4.21), wobei sich die beiden Stellungen A und B durch die chemische Verschiebung unterscheiden. Dadurch ist es möglich, den Austausch NMR-spektroskopisch zu untersuchen.

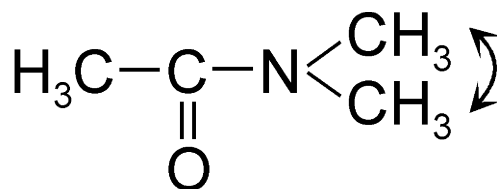


Abbildung 4.21: Strukturformel von N,N-Dimethylacetamid

Wie schon in Kapitel 3 erwähnt, läßt sich der Austausch als zweiseitige Reaktion erster Ordnung auffassen. Für den Fall, daß als Anfangsbedingung ein Zustand präpariert wurde, in dem man die Magnetisierung einer der beiden Komponenten gesättigt hat, ist die Berechnung des zugehörigen FIDs unter der Voraussetzung des langsamen Austausches –im Vergleich mit der Inversen der Aufspaltung der beiden Frequenzkomponenten– durchgeführt worden (Gleichung 3.107).

Um die Sättigung einer der beiden Komponenten zu erreichen, muß diese selektiv, also sehr schmalbandig, angeregt werden.

Diese Protonenmessungen wurden bei 298K, 309K, 322K, 337K und 354K in einem temperierbaren, hochauflösenden Protonen-Probenkopf für 5mm-Probenröhrchen mit Probenrotation am Spektrometer MSL400 der Firma Bruker durchgeführt.

Zur selektiven Anregung wurde eine DANTE-Pulssequenz verwendet. Jede Aufnahme beinhaltete 16 Scans. Dabei wurden jeweils 40 Pulse der Dauer $\tau_p = 1\mu\text{s}$ mit dem Abstand $t_p = 1\text{ms}$ gesendet. Die Pulsleistung wird bei einer DANTE-Sequenz so gewählt, daß die Summe der Einzelpulse (hier $40\mu\text{s}$) gerade einem $\pi/2$ -Puls entspricht.

Die Sendefrequenz lag bei $\text{SF}+\text{O1} = (400,130\text{MHz} + 5213,72\text{Hz})$. Die Sweepweite SW betrug 390Hz, die Zeit D0 zwischen zwei Scans 13,654s.

Die Aufnahmeparameter sind im folgenden wiedergegeben:

acquisition parameters:

Pulsfolge: Select.pc

D0 = 13,654 s

D1 = 40 mus

SF = 400,130 MHz

O1 = 5213,72

DW = 1282,1 mus

SW = 390

SI = 8192

NS = 16

C1 = 40

K4 = 1000

pulse sequence:

Select.pc

Dante Selective Excitation

DE = DW*3/4

DD1 = D1/C1 ; calculate Dante pulse width

DD4 = 1s/K4 ; calculate pulse separation from K4 = frequency
separation

START, LOOP C1 TIMES

DD1 [F1@PLS1 RGATE]

DD4

END LOOP

DE [STA RGATE]

DO

++PLS1

GOTO START

BEGIN LISTS

PLS1, (0/20) (0/20) (180/20) (180/20)

RLS +X +X -X -X

END LISTS

D1 = 90 DEGREE PULSE LENGTH

C1 > 20

Betrachtet man die einzelnen Pulse der Sequenz als rechteckförmig, so läßt sich die gesamte DANTE-Sequenz $f(t)$ folgendermaßen ausdrücken:

$$f(t) \sim \sum_{n=0}^{39} \begin{cases} 1, t \in [nt_p, nt_p + \tau_p] \\ 0, t \notin [nt_p, nt_p + \tau_p] \end{cases} \quad (4.5)$$

τ_p : Länge eines einzelnen DANTE-Pulses
 t_p : Abstand zwischen zwei DANTE-Pulsen

Der Realteil der Fouriertransformierten der DANTE-Sequenz liefert ihr Anregungsprofil $g(\omega)$. Dieses läßt sich darstellen als:

$$g(\omega) \sim \sum_{n=0}^{39} \left(\frac{\sin(\omega\tau_p)}{\omega} \cos(\omega nt_p) - \frac{1 - \cos(\omega\tau_p)}{\omega} \sin(\omega nt_p) \right) \quad (4.6)$$

ω : $2\pi\nu$, mit ν : Frequenz

Eine Darstellung dieses Profils findet sich in Abbildung 4.22. Die Selektivität der Anregung ist hier sehr klar zu erkennen. Die angegebene Frequenz ν gibt in dieser Auftragung den Offset bezüglich der eingestrahlten Frequenz von 400,13521372MHz wieder.

Die FIDs wurden nicht wie üblich fouriertransformiert, sondern einer Wavelettransformation unterzogen. Diese Art der Transformation erlaubt eine Frequenz-Zeit-Analyse der aufgenommenen Signale und damit eine direkte, modellfreie Darstellung der Dynamik des N,N-Dimethylacetamids. Die Transformation der Datensätze der FIDs erfolgte mit dem von NEUE geschriebenen BASIC-Programm WAVE1DNN.BAS, dessen Listing im Anhang wiedergegeben ist.

4.4.1 Darstellung als Wavelettransformierte

Für die Wavelettransformation jedes der FIDs wurden hier 64 Frequenzkanäle gewählt.

Die Ergebnisse der Transformation sind in den Abbildungen 4.23, 4.25, 4.27, 4.29 und 4.31 dargestellt. Der jeweils achte Kanal enthielt die höchsten Intensitäten und damit die in ihrer Intensität gemäß der Dynamik des N,N-Dimethylacetamids zeitlich abnehmende Frequenzkomponente, die mit der DANTE-Pulssequenz selektiv angeregt wurde.

Eine zeitabhängige Auftragung dieser Komponente ist in den Abbildungen 4.24, 4.26, 4.28, 4.30 und 4.32 gezeigt.

Die jeweils ersten 10 Punkte dieser Werteserien wurden verworfen und die verbleibenden Meßwerte mit einer Kurve der Form $c + ae^{-kt}$ angepaßt. Dieses

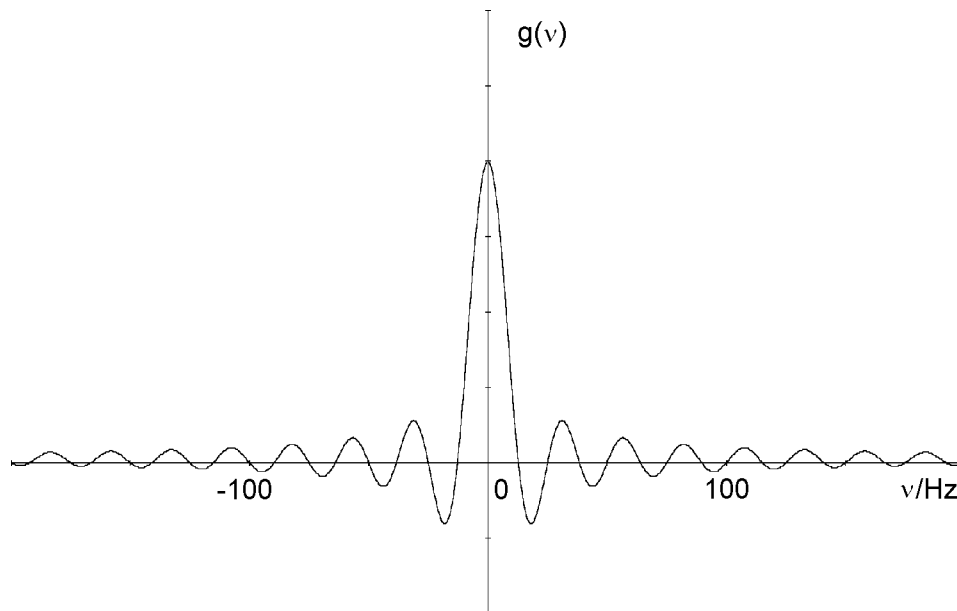


Abbildung 4.22: Anregungsprofil der verwendeten DANTE-Sequenz

Streichen der ersten Punkte der Wertereihen begründet sich durch eine Eigenheit der Wavelet-Transformation. Die Transformation kann als eine Art Bandpaßfilterung der zu transformierenden Daten aufgefaßt werden. Zum Zeitpunkt $t = 0$ steigt die zu transformierende Funktion von null sehr steil an. Das führt zu einer Sprungantwort des „Filters“, der durch ein Einschwingverhalten mit einer Zeitkonstanten in der Größenordnung der inversen Breite der Wavelet-Funktion des jeweiligen Frequenzkanals gekennzeichnet ist. Diese Breite ist mit dem Abstand der beiden Nullstellen des Mexican-Hat-Wavelets abgeschätzt worden. Wie oben erwähnt, wurde hier der jeweils achte Frequenzkanal ausgewertet. Diesem Kanal entspricht eine „Einschwingzeit“, die größenordnungsmäßig die ersten 10 Punkte des transformierten Datensatzes unzuverlässig macht.

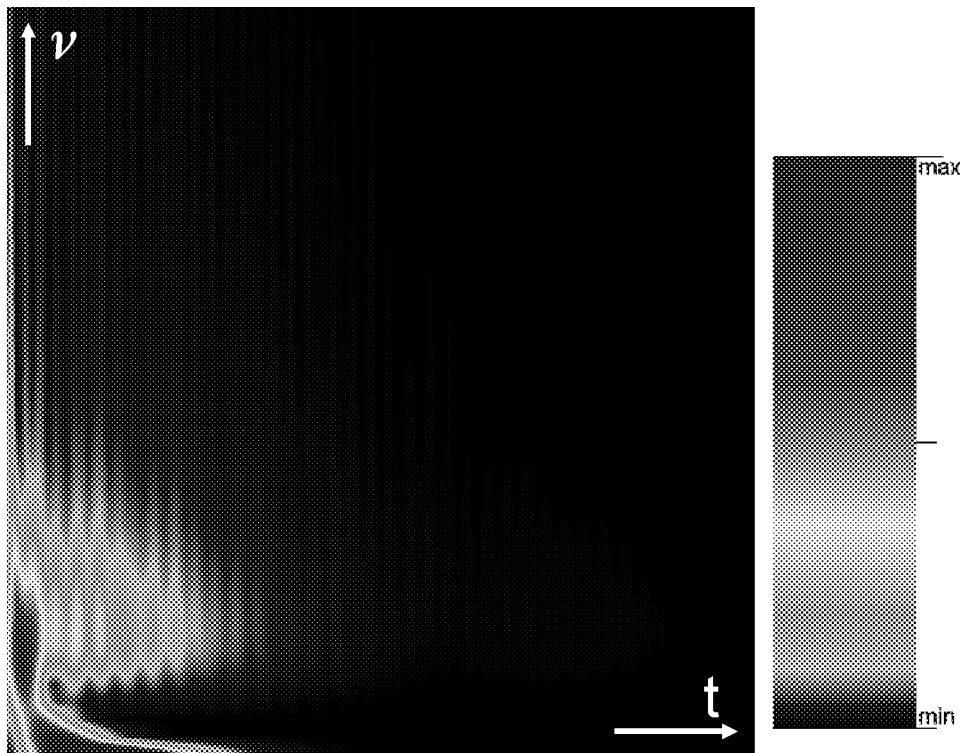


Abbildung 4.23: Wavelet-Transformierte des FIDs (298K)

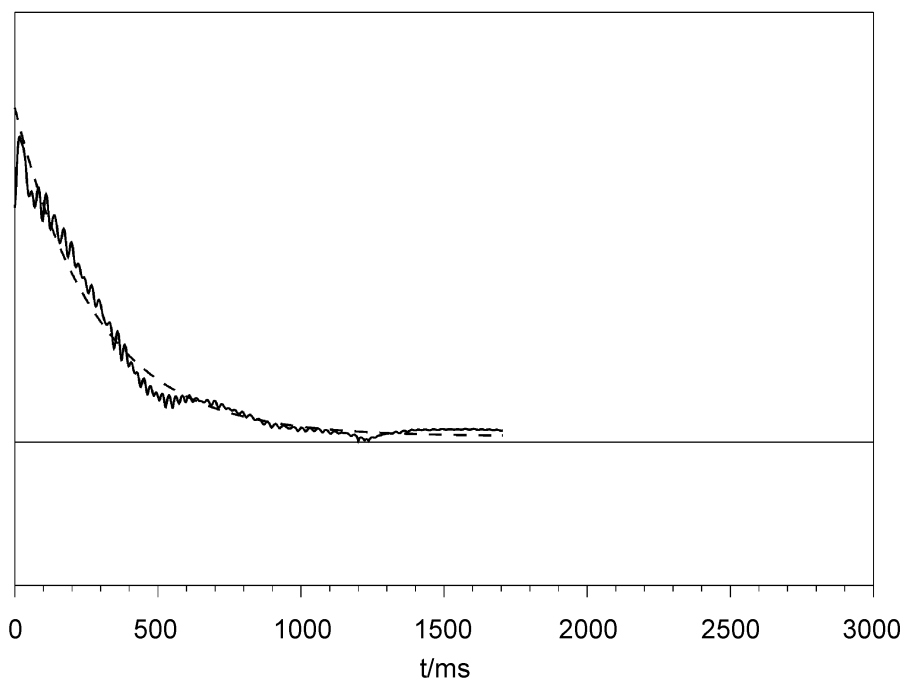


Abbildung 4.24: Signalspur aus der Wavelet-Transformierten des FIDs (298K)

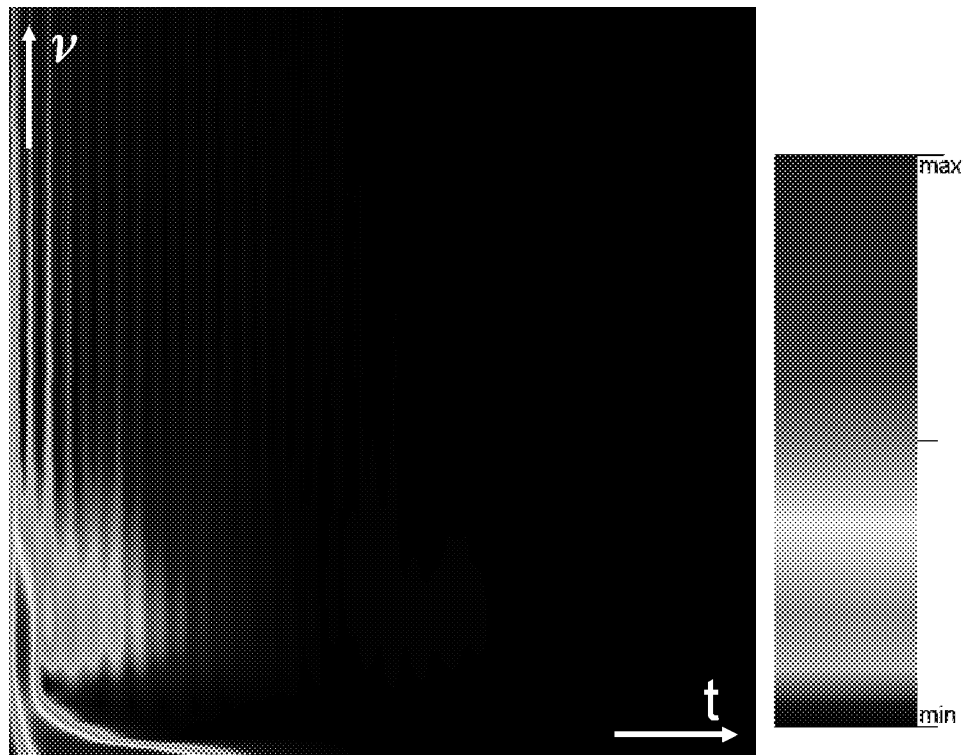


Abbildung 4.25: Wavelet-Transformierte des FIDs (309K)

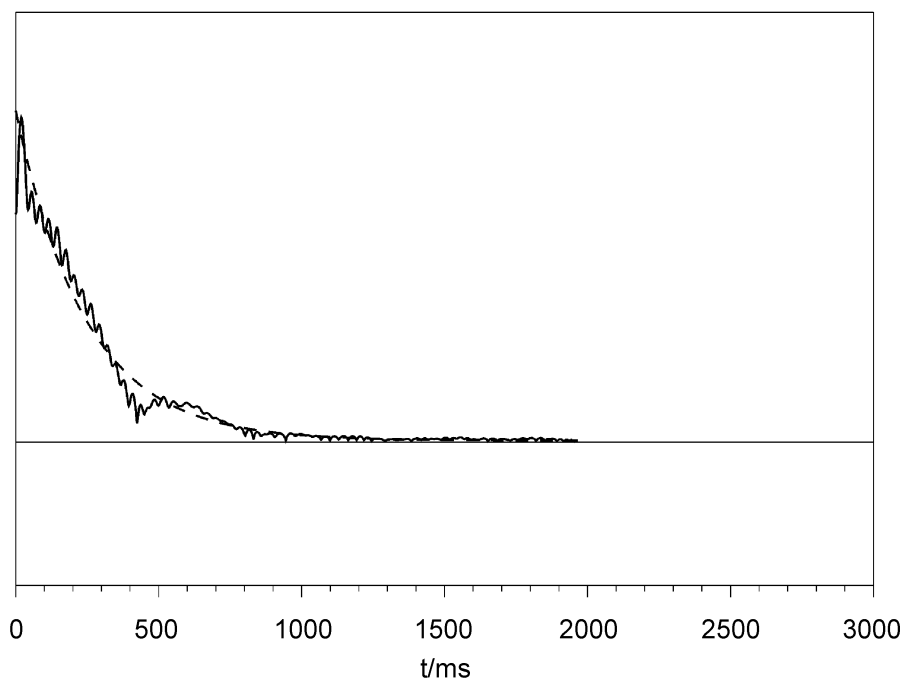


Abbildung 4.26: Signalspur aus der Wavelet-Transformierten des FIDs (309K)

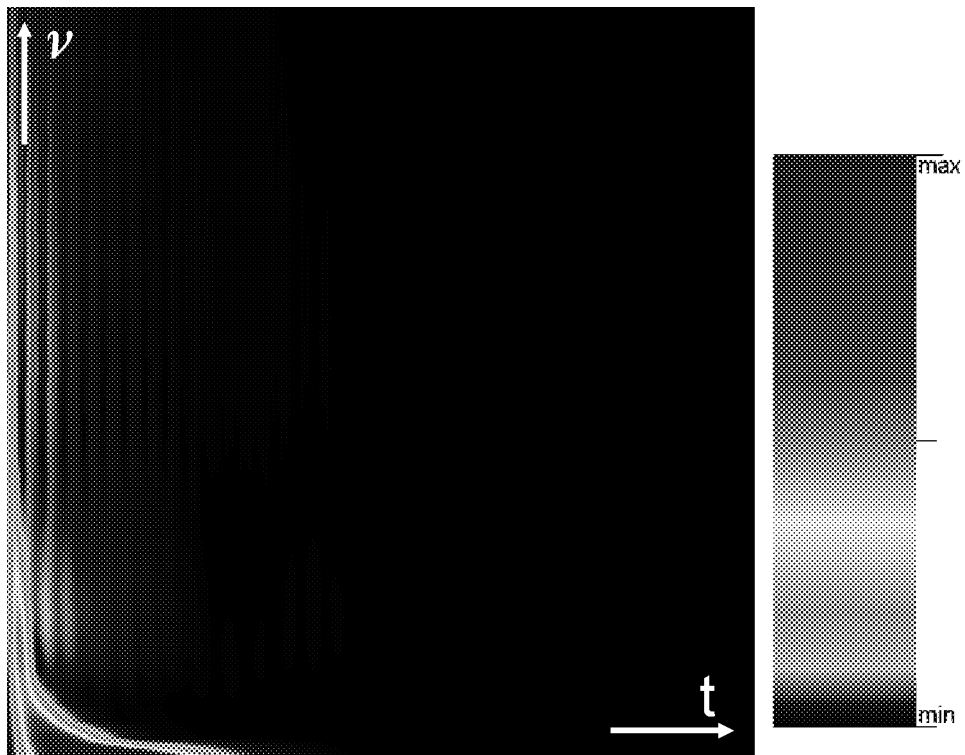


Abbildung 4.27: Wavelet-Transformierte des FIDs (322K)

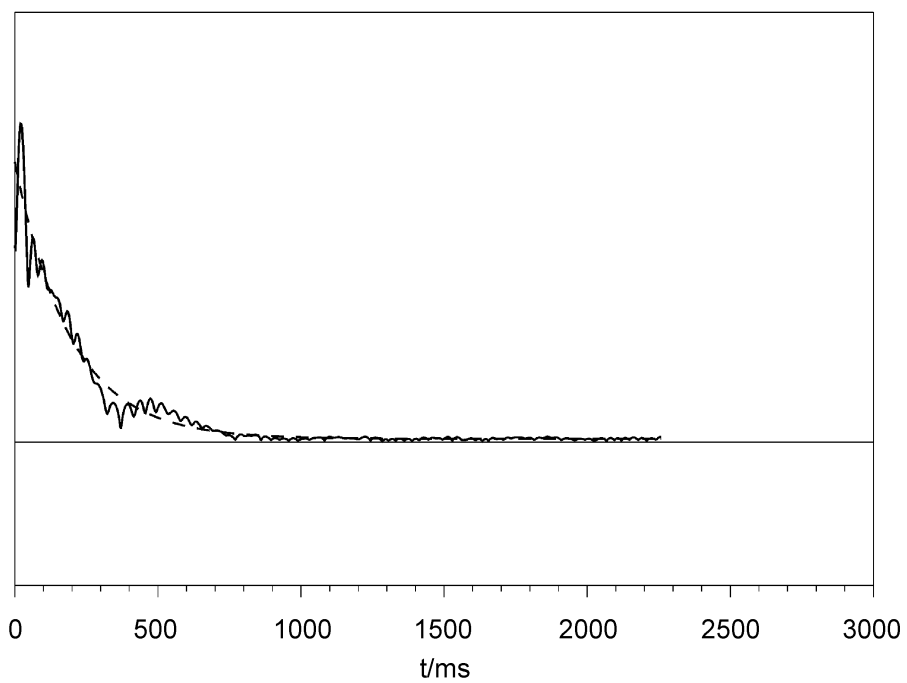


Abbildung 4.28: Signalspur aus der Wavelet-Transformierten des FIDs (322K)

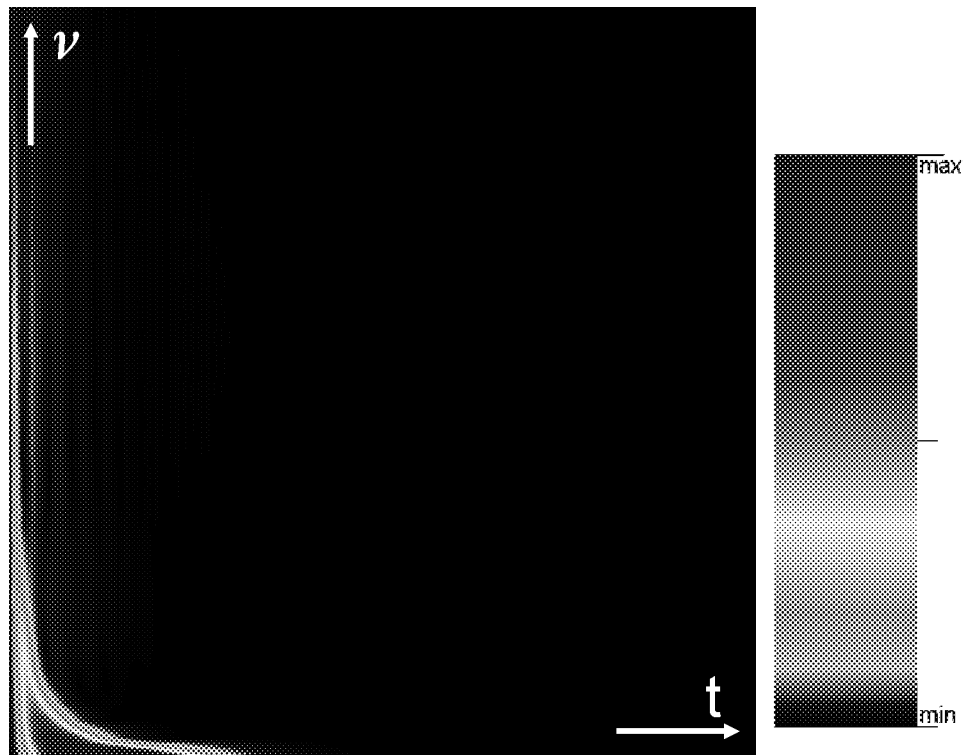


Abbildung 4.29: Wavelet-Transformierte des FIDs (337K)

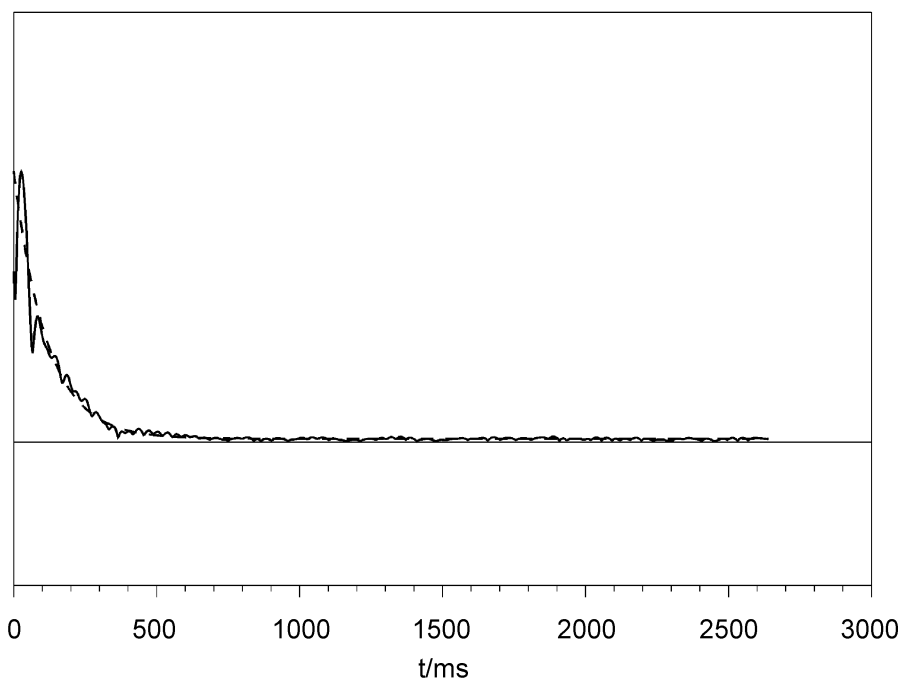


Abbildung 4.30: Signalspur aus der Wavelet-Transformierten des FIDs (337K)

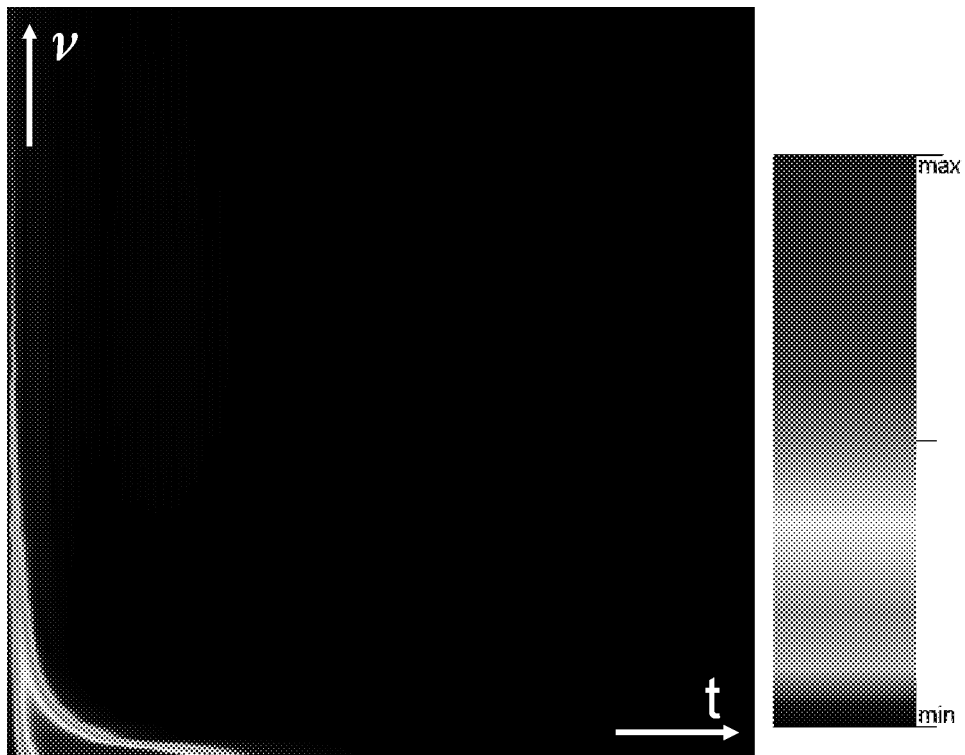


Abbildung 4.31: Wavelet-Transformierte des FIDs (354K)

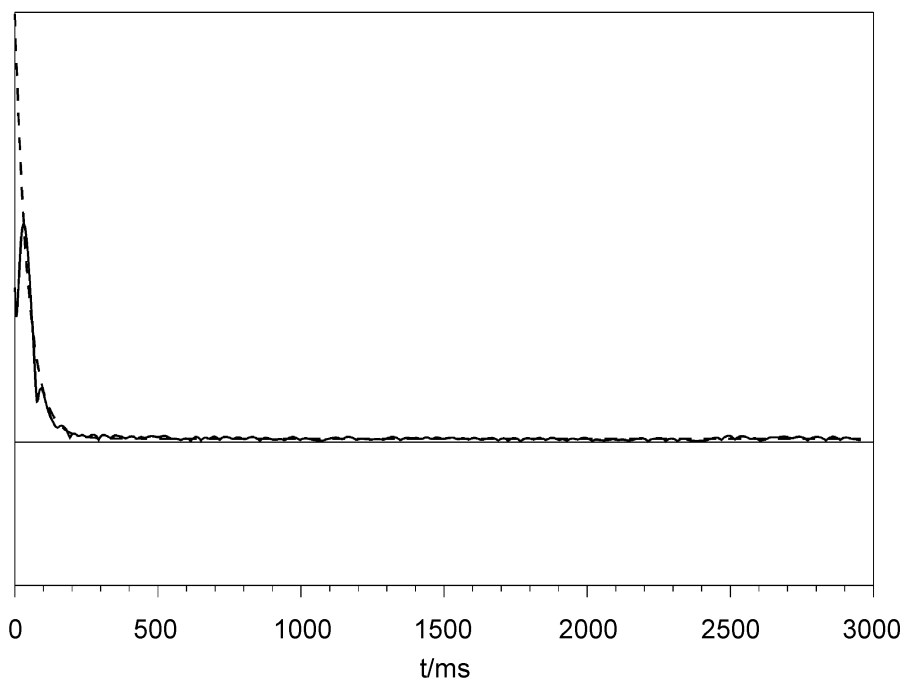


Abbildung 4.32: Signalspur aus der Wavelet-Transformierten des FIDs (354K)

Für die Berechnung der Anpassungskurven $c + ae^{-kt}$ wurde das BASIC-Programm VEROF.P.BAS von NEUE benutzt, das Listing ist im Anhang zu finden.

Die Anpassung lieferte die folgenden Daten:

T/K	k/s ⁻¹	c	a
298	3,512±0,017	4,07±0,16	215,97±0,63
309	4,089±0,019	1,12±0,09	212,46±0,65
322	5,138±0,026	2,36±0,06	171,99±0,66
337	8,672±0,047	2,36±0,03	148,55±0,71
354	21,941±0,132	2,49±0,02	156,32±0,90

Mit diesen Werten sind die Anpassungskurven in den Abb. 4.24, 4.26, 4.28, 4.30 und 4.32 ermittelt worden.

Die k-Werte beschreiben den exponentiellen Abfall der Kurven und sind nach Gleichung (3.107) für den Fall, daß die Reorientierungsraten der Bewegung des Moleküls groß gegen die transversale Relaxationsrate $1/T_2$ sind, mit den Reorientierungsraten identisch.

Diese Werte für k sind in der Abbildung 4.33 in einer ARRHENIUS-Auftragung dargestellt und mit Werten von GUTOWSKY und HOLM [25] verglichen worden. Die letzteren sind Werte für die Reorientierungsrate der flip-Bewegung der Methylgruppen des N,N-Dimethylacetamids, die aus dem tatsächlichen Linienableitungsabstand temperaturabhängig gemessener Übergangsspektren ermittelt wurden.

Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werte sind dabei durch die ausgefüllten Quadrate gekennzeichnet, die Werte nach [25] durch Kreuze.

Man sieht in der Gegenüberstellung (Abb. 4.33) für hohe Temperaturen eine gute Übereinstimmung der mit den beiden unterschiedlichen Methoden ermittelten Reorientierungsraten, zu tieferen Temperaturen hin weichen die hier bestimmten Werte systematisch in Richtung auf höhere Werte hin ab. Diese Abweichung läßt sich dadurch erklären, daß in diesem Fall der Abfall der Magnetisierung nicht mehr allein durch die Reorientierungsrate, sondern zunehmend auch durch Magnetfeldinhomogenitäten bestimmt wird.

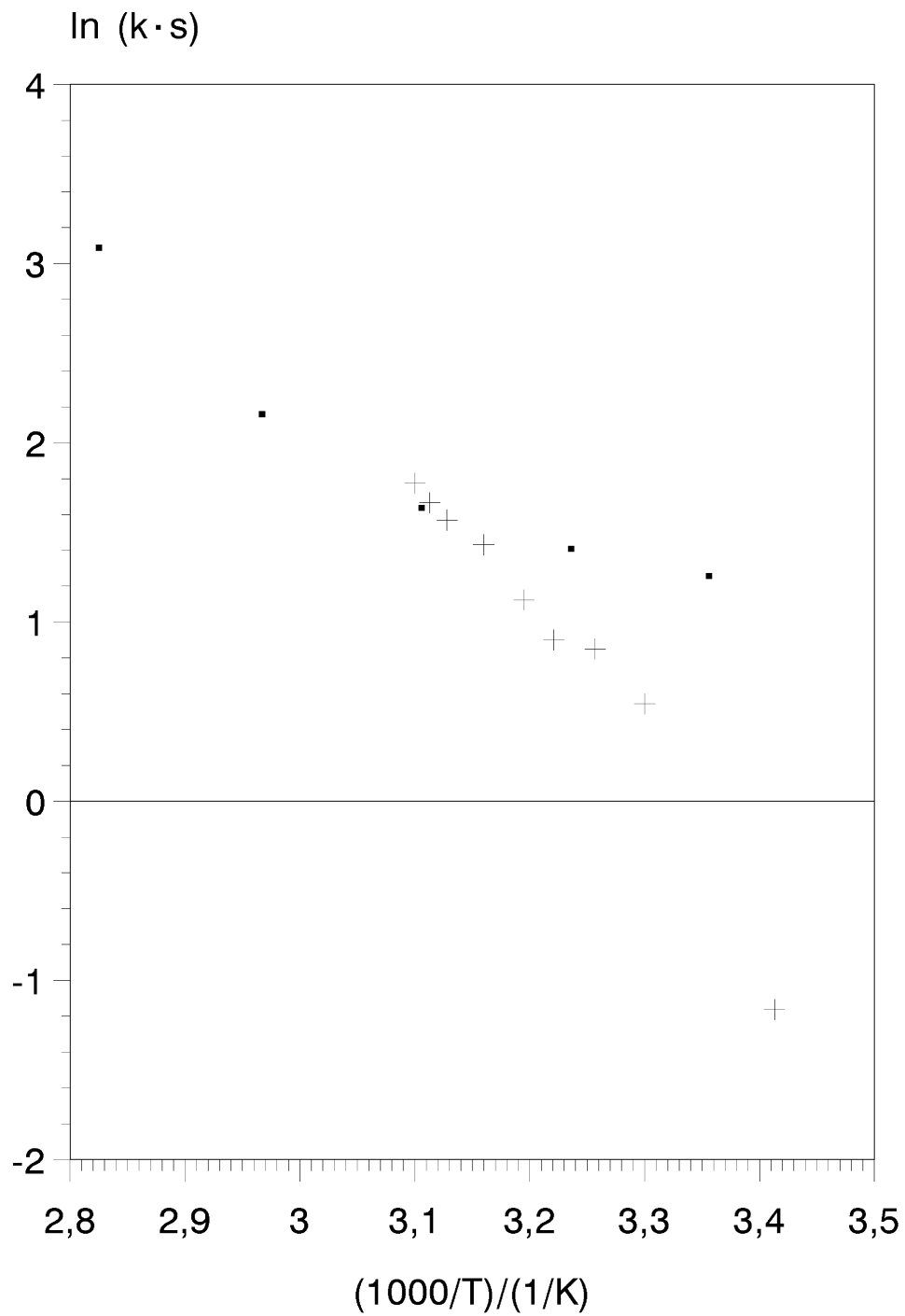


Abbildung 4.33: Arrheniusauftragung der Reorientierungsraten des N,N-Dimethylacetamids

Kapitel 5

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer in-situ NMR-Sonde beschrieben worden.

Diese Sonde besteht aus einem integrierten Aufbau, der ein kleines justierbares Magnetsystem zur Erzeugung des äußeren Feldes und einen miniaturisierten Probenkopf enthält. Der gesamte Aufbau dieses Prototyps mißt $6\text{cm} \times 4,5\text{cm} \times 4\text{cm}$.

Der Probenkopf selbst ist komplett auf einer Platine aufgebaut und enthält sowohl den Resonanzkreis als auch die notwendigen Komponenten für das tuning und das matching auf eine Impedanz von 50Ω .

Das Magnetsystem ist aus zwei Permanentmagneten aus einer Nd-Fe-B-Legierung aufgebaut, die sich durch eine hohe magnetische Energiedichte auszeichnet. Sie sind in eine selbstgefertigte mechanische Justiereinrichtung eingebaut worden, die es erlaubt, die Homogenität des Magnetfeldes mechanisch einzustellen. Das Feld, das mit dieser Anordnung erreicht wurde, liegt bei $0,35\text{T}$ ($14,9\text{MHz}$ Protonenresonanzfrequenz). Die erreichte Homogenität lag bei etwa 30ppm .

Mit dieser Sonde konnten erfolgreich NMR-Signale aufgenommen werden. Eine Weiterentwicklung zu einer Sonde, die dann auch tatsächlich in eine chemische Apparatur eingesetzt wird, kann in einer nachfolgenden Arbeit betrieben werden.

Beim Einsatz eines NMR-Sensors als in-situ Sonde ist es oft von Interesse, schnelle Reaktionen zu verfolgen. Zur Auswertung von NMR-Signalen bei Anwesenheit solcher Reaktionen ist in dieser Arbeit eine Alternative zur geläufigen FOURIER-Transformationspektroskopie vorgestellt worden.

Die Resonanzsignale wurden dabei nicht FOURIER-transformiert, was zu komplizierten Übergangsspektren führt, sondern einer Wavelet-Transformation unterzogen. Diese erlaubt eine gleichzeitige Darstellung der Intensitäten als Funktion sowohl der Zeit als auch der Frequenz. Mit dieser Methode ist es möglich, direkt und modellfrei das Zeitverhalten unterschiedlicher Spezies aus einem einfachen FID zu verfolgen.

Als Beispielmessungen wurden temperaturabhängig Kernspinresonanzsignale von N,N-Dimethylacetamid aufgenommen. Die Methylgruppen dieses Moleküls

führen einen langsamen 180°-flip aus. Die beiden Lagen sind magnetisch zu unterscheiden. Durch eine geeignete Pulssequenz wurde die Magnetisierung einer der beiden Komponenten gesättigt.

Aus der Wavelet-Transformierten der Signale konnte erfolgreich das zu erwartende Zeitverhalten der Entwicklung der Magnetisierung abgelesen und mit Literaturwerten verglichen werden.

Ein weiterer Bestandteil der Arbeit im Hinblick auf die Miniaturisierung von NMR-Detektionsmethoden war ein Ausblick auf die mechanische Detektion von Kernspinresonanzsignalen.

Mit dieser Art der Aufnahme von NMR-Signalen kann die detektierbare Probenmenge drastisch bis in den ng-Bereich reduziert werden. Im Vergleich dazu liegt die Substanzmenge, die mit dem hier entwickelten miniaturisierten Probenkopf erfaßt wird, in der Größenordnung mg.

Augenblicklich wird für die mechanische Detektion eine Anordnung verwendet, die aus einem Kantilever im μm -Maßstab und einem Interferometer besteht. Es konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, diesen mechanisch sehr empfindlichen und aufwendig zu handhabenden Aufbau durch einen einfacheren zu ersetzen.

Dieser besteht im wesentlichen aus einer kleinen magnetischen Kugel, die im Feld eines Elektromagneten und eines Hilfsmagneten (eventuell noch ergänzt durch ferromagnetische Partikel, die den Feldgradienten definiert beeinflussen), gehalten wird. Dieses Halten wird durch eine Regelelektronik bewirkt. Die Kugel, auf die die Probensubstanz aufgebracht wird, verdeckt teilweise den Lichtstrahl einer Miniatur-Lichtschanke, deren Ausgangssignal auf den Eingang der Regelschaltung gegeben wird. Die Schaltung ist so aufgebaut, daß aus dem gesamten Regelkreis ein gedämpfter mechanischer Oszillator wird, dessen Parameter sehr frei durch die Beschaltung eingestellt werden können.

Durch geeignet eingestrahlte RF wird die Magnetisierung der Probe zyklisch variiert, wodurch im inhomogenen Magnetfeld eine ebenso variierte Kraft auf die Probe und damit die Kugel ausgeübt wird. Diese Kraft ist dann der Antrieb des Oszillators, der damit zu einer erzwungenen Schwingung angeregt wird. Diese Schwingung kann direkt aus dem Ausgangssignal der Lichtschranke erfaßt werden.

Hinreichend kleine Kugeln für diesen Aufbau standen während der experimentellen Arbeiten nicht zur Verfügung, es konnte aber ein Vorversuchsaufbau erstellt werden, mit dem eine Kugel von ca. 0,7mm Durchmesser mittels eines Elektromagneten und der oben beschriebenen Rückkoppelung in der Schwebe gehalten wurde. Auch dieser Weg der Miniaturisierung sollte in einer weiterführenden Arbeit verfolgt und ausgebaut werden.

Anhang

Programmlistings

Das Programm WAVE1DNN.BAS

```
DIM punkt(-600 TO 2200), punkt_xq(-600 TO 2200)
FOR n = -600 TO 2200
punkt(n) = 0
NEXT n
```

```
INPUT "filename", f$
pfadin$ = "d:\nndim\" + f$ + ".cor"
pfadout$ = "d:\nndim\" + f$ + ".fwt"
```

```
OPEN pfadin$ FOR INPUT AS #1
OPEN pfadout$ FOR OUTPUT AS #2
```

```
xmin = 0
dw = 1
numax = 1 / (2 * dw)
nust = 64
numin = numax / nust
```

```
SCREEN 13
REM GOTO a1
nmax = 1024
```

```
FOR i = 1 TO 6
INPUT #1, a$
NEXT i
FOR i = 0 TO (nmax - 1)
INPUT #1, punkt(i), muell
```

```
NEXT i
CLOSE #1

FOR i = -400 TO -1
punkt(i) = punkt(0)
NEXT i

FOR i = nmax TO nmax + 400
punkt(i) = punkt(nmax - 1)
NEXT i

xmax = nmax

FOR farbe = 0 TO 63
PALETTE farbe, 256! * farbe
PALETTE farbe + 64, 256! * 256! * farbe + 256! * 63 + farbe
NEXT farbe

y = 100
FOR nu = numin TO numax STEP (numax - numin) / (nust - 1)

y = y - 1
LOCATE 15: PRINT 100 - y
scale = 1 / (2 * nu)
c1 = -1 / scale ^ 2

FOR x = xmin TO xmax
sum = 0
FOR n = -6 * scale TO nmax + 6 * scale
c = c1 * (n - x) ^ 2
sum = sum + punkt(n) * (1 + c) * EXP(c / 2)
NEXT n
sum = sum / SQR(scale)

IF (sum > 0) AND (x < 320) THEN PSET (x, y), INT(sum * 1.5)
PRINT #2, sum

NEXT x

NEXT nu
```

Das Programm VEROFP.BAS

```

5 SCREEN 9, , 0, 0: CLS : EI = 1: ZW = 2: VI = 4: HA = .5
6 LINE (10, 0)-(10, 220), 15: LINE (0, 210)-(600, 210), 15
10 DIM AB(8), RR(8, 8), FER(8)
15 FOR N = 1 TO 8: FOR M = 1 TO 8: RR(N, M) = 0: NEXT M, N
20 Z = 3: AB(3) = 1: AB(EI) = 0
25 LOCATE 17
30 INPUT "filename"; fi$
32 fi$ = "d:\thomas\diss\mndim\sqr\" + fi$ + ".o10": REM Pfadverk\"urzung
35 OPEN fi$ FOR INPUT AS #1
40 INPUT "no. of data"; SI
45 INPUT #1, Y1: PSET (10, 210 - Y1 / 5), 2: RR(3, 3) = 1: RR(4, 3) = Y1
      : RR(4, 4) = Y1 * Y1
50 FOR I = 1 TO SI - 1: INPUT #1, Y: PSET (I + 10, 210 - Y / 5), 2
      : F = F + (Y + Y1) * HA
60 Y1 = Y
70 RR(1, 1) = RR(1, 1) + F * F: RR(2, 1) = RR(2, 1) + I * F
80 RR(2, 2) = RR(2, 2) + I * I: RR(3, 1) = RR(3, 1) + F
      : RR(3, 2) = RR(3, 2) + I
90 RR(4, 1) = RR(4, 1) + Y * F: RR(4, 2) = RR(4, 2) + Y * I
      : RR(4, 3) = RR(4, 3) + Y
100 RR(4, 4) = RR(4, 4) + Y * Y
110 NEXT I
150 RR(3, 3) = SI: RR(2, 2) = (SI - 1) * SI * (2 * SI - 1) / 6
      : RR(3, 2) = (SI - 1) * SI / 2
160 GOSUB 1000
170 K = -RR(1, Z + 1)
180 C = RR(2, Z + 1) / K
190 a = RR(3, Z + 1) - C
200 FK = FER(1)
210 FC = SQR((RR(2, Z + 1) * FER(1) / K / K) ^ 2 + (FER(2) / K) ^ 2)
220 FA = SQR(FC * FC + FER(3) * FER(3))
230 PRINT "k="; K; "+-"; FK
240 PRINT "c="; C; "+-"; FC
250 PRINT "a="; a; "+-"; FA
255 CLOSE #1: INPUT a$
260 END
1000 FOR N = 1 TO Z
1010 IF N = 1 THEN 1045

```

```
1020 FOR KK = 1 TO N - 1
1030 RR(N, N) = RR(N, N) - RR(N, KK) * RR(N, KK)
1040 NEXT KK
1045 REM print rr(n,n)
1050 RR(N, N) = SQR(RR(N, N))
1060 FOR L = N + 1 TO Z + 1
1070 IF N = 1 THEN 1110
1080 FOR M = 1 TO N - 1
1090 RR(L, N) = RR(L, N) - RR(L, M) * RR(N, M)
1100 NEXT M
1110 RR(L, N) = RR(L, N) / RR(N, N)
1120 NEXT L, N
1130 SQ = RR(Z + 1, Z + 1)
1140 RR(Z + 1, Z + 1) = -1!
1150 FOR N = 1 TO Z
1160 SQ = SQ - RR(Z + 1, N) * RR(Z + 1, N)
1170 NEXT N
1180 EF = .6745 * SQR(SQ / (SI - Z))
1190 FOR N = 1 TO Z
1200 RR(N, N) = 1 / RR(N, N)
1210 FOR M = N + 1 TO Z + 1
1220 RR(N, M) = 0
1230 FOR L = N TO M - 1
1240 RR(N, M) = RR(N, M) + RR(M, L) * RR(N, L)
1250 NEXT L
1260 RR(N, M) = -RR(N, M) / RR(M, M)
1270 NEXT M, N
1280 FOR N = 1 TO Z
1290 FER(N) = 0
1300 FOR M = N TO Z
1310 FER(N) = FER(N) + RR(N, M) * RR(N, M)
1315 NEXT M
1320 FER(N) = EF * SQR(FER(N))
1330 NEXT N
1340 RETURN
```

Abbildungsverzeichnis

1.1	Anwendungsbeispiel für eine NMR-Sonde	2
2.1	Blockschaltbild eines NMR-Spektrometers	10
2.2	$\lambda/4$ -Netzwerk	11
3.1	BIOT-SAVARTSches Gesetz	14
3.2	Solenoidspule	15
3.3	Skizze der Polflächenanordnung	17
3.4	Spule zwischen den Polflächen	18
3.5	Regelschaltung	25
3.6	Differenzverstärker	25
3.7	Integrierer	26
3.8	Integrierer	26
3.9	Mexican-Hat-Wavelet	42
4.1	90MHz-Probenkopf	44
4.2	50 Ω -Anpassung	45
4.3	$\lambda/4$ -Netzwerk	45
4.4	Spektrum von Glycerin	47
4.5	Magnethalterung	48
4.6	Foto des Magnetaufbaus	49
4.7	HALLsonden	50
4.8	Eichmessung der HALLsonde KSY 14	51
4.9	Eichmessung der HALLsonde KSY 44	52
4.10	Magnetfeldmessung mit der HALLsonde KSY 14	54
4.11	Magnetfeldmessung mit der HALLsonde KSY 44	54
4.12	Layout des 15MHz-Probenkopfes	56
4.13	Foto des 15MHz-Probenkopfes	56
4.14	Schaltplan des 15MHz-Probenkopfes	57
4.15	Spektrum von Wasser	58
4.16	TSCTES-Pulsfolge	59
4.17	Spektrum von Acetaldehyd mit TSCTES	60
4.18	Vorversuch zur mechanisch detektierten NMR	61
4.19	Kantileveraufbau zur mechanisch detektierten NMR	62

4.20	Kugelaufbau zur mechanisch detektierten NMR	62
4.21	Strukturformel von N,N-Dimethylacetamid	63
4.22	Anregungsprofil der verwendeten DANTE-Sequenz	66
4.23	Wavelet-Transformierte, 298K	67
4.24	Signalspur aus der Wavelet-Transformierten, 298K	67
4.25	Wavelet-Transformierte, 309K	68
4.26	Signalspur aus der Wavelet-Transformierten, 309K	68
4.27	Wavelet-Transformierte, 322K	69
4.28	Signalspur aus der Wavelet-Transformierten, 322K	69
4.29	Wavelet-Transformierte, 337K	70
4.30	Signalspur aus der Wavelet-Transformierten, 337K	70
4.31	Wavelet-Transformierte, 354K	71
4.32	Signalspur aus der Wavelet-Transformierten, 354K	71
4.33	Reorientierungsraten des N,N-Dimethylacetamids	73

Literaturverzeichnis

- [1] Purcell, E.M.; Torrey, H.C.; Pound, R.V. *Phys. Rev.* **69**, 37 (1946).
- [2] Bloch, F.; Hansen, W.W.; Packard, M.E. *Phys. Rev.* **69**, 127 (1946).
- [3] Kleinberg, R.L.; Sezginer, A.; Griffin, D.D.; Fukuhara, M. *J. Magn. Res.* **97**, 466 (1992).
- [4] Neue, G. *Solid State NMR* **5**, 305 (1996).
- [5] Sidles, J.A. *Appl. Phys. Lett.* **58** 2854 (1991).
- [6] Sidles, J.A. *Phys. Rev. Lett.* **68** 1124 (1992).
- [7] Sidles, J.A.; Garbini, J.L.; Drobny, G.P. *Rev. Sci. Instrum.* **63** 3881 (1992).
- [8] Rugar, D.; Yannoni, C.S.; Sidles, J.A. *Nature* **360** 563 (1992).
- [9] Züger, O.; Rugar, D. *J. Appl. Phys* **75** 6211 (1994).
- [10] Rugar, D.; Züger, O.; Hoen, S.; Yannoni, C.S.; Vieth, H.-M.; Kendrick, R.D. *Science* **264** 1560 (1994).
- [11] Abragam, A. *The Principles of Nuclear Magnetism*; Clarendon: Oxford (1961).
- [12] Canet, D. *NMR – Konzepte und Methoden*; Springer: Berlin, Heidelberg, New York (1994).
- [13] Fukushima, E.; Roeder, B.W. *Experimental Pulse NMR - A Nuts and Bolts Approach*; Addison-Wesley: Reading (1981).
- [14] Kneubühl, F.K. *Repetitorium der Physik*; 2. Auflage; B.G. Teubner: Stuttgart (1982).
- [15] Soprunyuk, P.M.; Rytsar, B.E. *Selected Topics and Information, Otbor Peredacha Informatsii, Naukova Dumka* **48** 64 (1976).
- [16] Lancaster, D. *Das Aktiv-Filter-Kochbuch*; IWT: Vaterstetten (1985).

- [17] Kuchling, H. *Taschenbuch der Physik*; 3. Auflage; Harri Deutsch: Thun, Frankfurt (Main) (1981).
- [18] Ernst, R.R.; Bodenhausen, G.; Wokaun, A. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*; Clarendon: Oxford (1987).
- [19] Bronstein, I.N.; Semendjajew, K.A. *Taschenbuch der Mathematik*; 21. Auflage; Harri Deutsch: Thun, Frankfurt (Main) (1981).
- [20] Louis, A.K.; Maaß, P.; Rieder, A. *Wavelets, Theorie und Anwendungen*; B.G. Teubner: Stuttgart (1994).
- [21] Kronmüller, H. *Phys. Bl.* **53**, 437 (1997).
- [22] Meinke, H.; Gundlach, F.W., Eds. *Taschenbuch der Hochfrequenztechnik*; 3. Auflage; Springer: Berlin, Heidelberg, New York (1968).
- [23] Webb, A.G.; Grant, S.C. *J. Magn. Res., Series B* **113**, 83 (1996).
- [24] Weitekamp, D.P., Garbow, J.R., Murdoch, J.B., Pines, A. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3578 (1981).
- [25] Gutowsky, H.S., Holm, C.H. *J. Chem. Phys.* **25**, 1228 (1956).