

Konstruktion, Aufbau und Test eines NMR-Imaging-Zusatzes  
zur Untersuchung struktureller und dynamischer  
Inhomogenitäten in polymeren Materialien

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium ( Dr. rer. nat. )

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Uwe Heuert

geb. am: 24. April 1968 in: Riesa

Gutachter:

1. Prof. Dr. Horst Schneider, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2. Prof. Dr. Bernhard Blümich, RWTH Aachen
3. Priv.-Doz. Dr. Frank Volke, Fraunhofer Institut Biomed. Technik, St. Ingbert

Halle (Saale), September 1998

## Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Horst Schneider für die Betreuung dieser Arbeit, seine Diskussionsbereitschaft und die Gewährung der notwendigen Freiräume während dieser Zeit. Herrn Dr. Manfred Knörger möchte ich Dank sagen für seine Beiträge in den Gebieten Alterung, Diffusion, Quellung und Bau des ersten Probenkopfes sowie seine Mithilfe bei der Probenpräparation und -beschaffung.

Herrn Dr. Detlef Reichert danke ich für die hilfreichen Diskussionen zum Verständnis der NMR. Herrn Dr. Günter Hempel gilt mein Dank für die Bereitschaft zur Diskussion über spezielle mathematische Problemstellungen.

Herrn Ulrich Zschaegge, Herrn Günter Helbig, Herrn Ulfried Walter sowie allen anderen beteiligten Kollegen aus der physikalischen Werkstatt danke ich herzlichst für die hervorragenden Arbeiten beim Bau der Gradientensysteme, Probenköpfe und anderer Hilfsmittel.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Peter Blümmler und Herrn Prof. Bernhard Blümich für die Motivation zum Eigenbau der Bildgebungseinheit sowie die zahlreichen nützlichen Fachdiskussionen.

Den Kollegen von Fraunhofer-Institut für Biomedizinische Technik in St. Ingbert gilt mein Dank für die Bereitstellung von Meßmöglichkeiten inklusive fachkundiger Betreuung an NMR-Imaging-Geräten in der Anfangsphase der vorliegenden Arbeit.

Allen nicht genannten Mitgliedern der Arbeitsgruppe, insbesondere aber Frau Dipl.-Ing. Karin Nowak, danke ich für das angenehme Arbeitsklima.

Mein Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung des Vorhabens, meiner Projektstelle und die Leihgabe der Gradientenverstärkerhardware.

Nicht vergessen möchte ich meine Lebensgefährtin Christine Baldauf und meine Eltern, die durch ihre Hilfe und Toleranz während der gesamten Zeit maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
Danksagung	ii
Inhaltsverzeichnis	iii
Symbole und Abkürzungen	vi
Abbildungen und Tabellen	ix
<b>1. Einleitung und Zielstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen der NMR-Bildgebung .....</b>	<b>5</b>
2.1. Grundlagen der NMR-Spektroskopie .....	5
2.2. Die Wirkung magnetischer Feldgradienten .....	11
2.2.1. Frequenzkodierung .....	11
2.2.2. Phasenkodierung .....	14
2.2.3. Selektive Anregung und "Slice Selection" .....	16
2.2.4. "k-Space" .....	18
<b>3. Mathematische Verfahren und deren Implementation in SIX .....</b>	<b>21</b>
3.1. "SIX - Software for Imaging on X Windows" .....	21
3.2. Struktur von SIX .....	22
3.3. Fourier-Transformation ( <i>xfft</i> ) .....	25
3.4. "Backprojection Reconstruction" ( <i>xback</i> ) .....	26
3.4.1. "Filtered Backprojection" .....	26
3.4.2. Iterative Rekonstruktion.. .....	29
3.4.3. "Fourier Reconstruction" .....	32
3.4.4. Vergleich und Wertung der Rekonstruktionsalgorithmen .....	33
3.5. Nichtlineare Regression ( <i>xfit</i> ) .....	36
3.6. Gradientendesign, HF-Spulen-Design ( <i>xgrad</i> ) .....	37
3.6.1. Superpositionsprinzip und verallgemeinertes Gradientenverfahren zur Berechnung und Optimierung von Gradientensystemen .....	37
3.6.2. Gradient in z-Richtung .....	39
3.6.3. Gradient in transversaler Richtung .....	41
3.6.4. Gradientensysteme mit aktiver Schirmung .....	43

---

3.6.5. Vergleich der Ergebnisse mit patentierten Geometrien .....	46
3.6.6. Berechnung und Optimierung von HF-Spulen .....	48
3.7. Visualisierung von 3D-Objekten ( <i>x3d</i> ) .....	50
3.8. Datenkonvertierung ( <i>xconvert</i> ) .....	50
3.9. Internet-Schnittstelle zu Spektrometer und Bildgebungssoftware ( <i>WebScope</i> ) .....	51
<b>4. Konstruktion und Realisierung einer Micro-Imaging-Einheit .....</b>	<b>54</b>
4.1. Konzept .....	54
4.2. Bau von Gradientensystemen .....	59
4.3. Probenkopfbau .....	64
4.4. HF-Spulendesign .....	67
<b>5. NMR-Micro-Imaging zur Aufklärung von Materialeigenschaften</b>	<b>73</b>
5.1. Transversale Relaxation in polymeren Netzwerken .....	73
5.1.1. Experimenteller Befund .....	73
5.1.2. Netzwerkmodell .....	74
5.1.3. Magnetisierungsabfall und Materialparameter .....	75
5.2. " <i>Material Properties Imaging</i> " an Elastomeren unter Verwendung der transversalen Relaxation .....	79
5.2.1. Bildgebungssequenzen .....	79
5.2.2. Erweiterung des $T_2$ -Relaxationsfensters zu kürzeren Echozeiten in Verbindung mit NMR-Bildgebung .....	85
5.2.3. Ortsaufgelöste Charakterisierung von Netzwerkparametern unter Anwendung des Kombinationsexperimentes (PH- und MC-Profilen) .....	88
5.2.4. Untersuchungen zum Einfluß thermischer Alterung auf Netzwerkeigenschaften	90
5.2.5. Untersuchungen zum Einfluß thermischer Alterung auf Quellungseigenschaften	95
5.3. Weitere Kontrastmöglichkeiten und Experimente .....	97
5.4. Diffusions- und Quellverhalten in Polymermaterialien .....	100
5.4.1. Wassergele .....	100
5.4.2. Nematische Blockcopolymere .....	104

---

<b>6.</b>	<b><i>Fourier Imaging</i> an Phantomen und biologischen Objekten .....</b>	<b>108</b>
6.1.	<i>2D Fourier Imaging</i> an Phantomen .....	108
6.2.	Morphologie von Mutiliden mittels <i>2D-Fourier-Imaging</i> mit <i>Slice Selection</i> .....	110
6.3.	" <i>Chemical Shift Imaging</i> " .....	114
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>119</b>
<b>8.</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>122</b>
<b>Anhang</b>		
A1.	Die Komponenten von <i>SIX</i> .....	A1
A2.	Hartley-Transformation .....	A4
A3.	"Doppel-Echo"-Experiment zur Bestimmung der Verteilung des Anisotropie- parameters der segmentalen Bewegung in polymeren Netzwerken (Modell 3)	A5

## Verzeichnis häufig gebrachter Symbole und Abkürzungen

A	Anteil an Netzkettensegmenten in polymeren Netzwerken
ASCII	genormte Zeichensatztafel
B	Anteil an Kettenendensegmenten in polymeren Netzwerken
$\vec{B}_0$	statisches äußeres Magnetfeld in der NMR-Spektroskopie
$\vec{B}_1$	eingestrahktes Hochfrequenz-Magnetfeld senkrecht zu $\vec{B}_0$
$\vec{B}_{eff}$	am Kernort wirkendes Feld
BP	engl.: <i>Backprojection Reconstruction</i> , mathematischer Algorithmus zur Bilderzeugung aus 1D-Profilen
CGI	engl.: <i>Common Gateway Interface</i> , Schnittstelle für die Client-Server-Programmierung
CHESS	engl.: <i>Chemical Shift Selective</i> , selektiver HF-Anregungspuls
CSI	engl.: <i>Chemical Shift Imaging</i> , Verfahren der NMR-Bildgebung
cb	engl.: <i>Carbon Black</i> , Füllstoff Ruß
DC	Gleichstrom
$E_m$	Energiezustand eines magnetischen Dipols im Magnetfeld
FI	engl.: <i>Fourier Imaging</i> , Verfahren der NMR-Bildgebung
FID	engl.: <i>Free Induction Decay</i> , Zerfall des NMR-Signals in der $\vec{B}_1$ -Feldenebene nach Einwirkung eines Hochfrequenz-Pulses
Fit	Kurvenanpassung, Regression
FFT	engl.: <i>Fast Fourier Transformation</i>
FT	Fourier Transformation
N	Azimutwinkel im Polarkoordinatensystem
) N	Phasenverschiebung des NMR-Signals
$\vec{G}$	Tensor 2.Ranges zur Beschreibung des Magnetfeldgradienten
$\vec{G}$	Gradientenvektor bei Vernachlässigung von Komponenten von $\vec{G}$
$G_x, G_y, G_z$	Komponenten von $\vec{G}$
$G_{slice}$	engl.: <i>Slice</i> , Gradient zur Schichtselektion
$G_{phase}$	engl.: <i>Phase</i> , Gradient zur Phasenkodierung des NMR-Signals
$G_{read}$	engl.: <i>Read</i> , Gradient während der Datenaufnahme ( <i>Aquisition</i> )
$G_T(t)$	Korrelationsfunktion
(	gyromagnetisches Verhältnis des Kerns
HF	Hochfrequenz
HT	Hartley Transformation

HTML	engl.: <i>Hypertext Marker Language</i> , Textformat im <i>World Wide Web</i>
$h$	Plancksches Wirkungsquantum; $\hbar = h/2\pi$
I	Spinquantenzahl
J	Drehimpulsquantenzahl
Java	moderne, plattformunabhängige, objektorientierte Programmiersprache
Kel-F	technischer, $^1\text{H}$ -freier Kunststoff
$\vec{k}$	Wellenzahlvektor
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$\lambda$	Wellenlänge
$\vec{M}_0$	Gleichgewichtsmagnetisierung
$M_2^{\text{rl}}$	2. Moment der dipolaren Wechselwirkung des starren Gitters
MC	engl.: <i>Magnitude Calculation</i> , Betragsbildung
$M_c$	Netzkettenmolmasse
MHz	Megahertz
MRI	engl.: <i>Magnetic Resonance Imaging</i> , NMR-Imaging, NMR-Bildgebung, NMR-Tomographie
m	magnetische Quantenzahl
$\vec{\mu}$	magnetisches Moment
NFS	engl.: <i>Network File System</i>
NMR	engl.: <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> , Kernmagnetische Resonanz
NR	engl.: <i>Natural Rubber</i> , Naturkautschuk
$n_m$	Besetzungszahl eines Energiezustandes
PVC	Polyvinylchlorid
$P(x,y,z)$	Position eines Bildelementes
$P(T)$	Punkt-Verbreiterungs-Funktion
phr	engl.: <i>Per Hundred Rubber</i> , Anteil an Zusatzstoffen auf 100 Teile Gummi
ppm	Einheit der chemischen Verschiebung
q	Anisotropieparameter der segmentalen Bewegung
$\vec{r}$	Ortsvektor
rf	engl.: <i>Radio Frequency</i> , Hochfrequenz
$k(\vec{r})$	ortsabhängige Spindichte
SBR	engl.: <i>Styren Butadien Rubber</i> , Styren-Butadien-Kautschuk
Shim	Zusatzspulen zur Homogenisierung von $\vec{B}_0$
Sinc	Funktion: $\sin(x)/x$
SIX	engl.: <i>Software for Imaging on X Windows</i> , Eigenbau

---

SRV	Signal-Rausch-Verhältnis
S(T)	Fourier-Transformierte des NMR-Zeitsignals, Spektrum
s(t)	NMR-Zeitsignal
F	chemische Verschiebung
T	Temperatur
T <sub>1</sub>	longitudinale (Spin-Gitter-) Relaxationszeit
T <sub>1k</sub>	charakteristische Zeit der longitudinalen Relaxation im Spin-Lock-Feld
T <sub>2</sub>	transversale (Spin-Spin-) Relaxationszeit
TCP/IP	Internet-Transportprotokoll
t	Zeit
J <sub>c</sub>	Korrelationszeit
J <sub>f</sub>	Korrelationszeit der schnellen, segmentalen Bewegung in Netzwerken
J <sub>s</sub>	Korrelationszeit langsamer Bewegungen größerer Bereiche in Netzwerken
2	Polarwinkel im Polarkoordinatensystem
VNMR	Spektrometersoftware der Fa. VARIAN
WW	Wechselwirkung
T <sub>0</sub>	Larmorfrequenz eines Kerns
X Windows	grafische Oberfläche auf UNIX-Workstations
x3d	Programmteil von SIX für 3D-Visualisierung
xback	Programmteil von SIX für Backprojection und Bildanalyse (2D)
xconvert	Programmteil von SIX für Datenkonvertierung
xfft	Programmteil von SIX für Fourier-Transformation und Datenmanipulation
xfit	Programmteil von SIX für nichtlineare Regression
xgrad	Programmteil von SIX für die Optimierung von Gradientensystemen und HF-Spulen



## Abbildungen und Tabellen

		Seite	
<b>Kapitel 2</b>			
Abb.	2.2.1	Auswirkung magnetischer Feldgradienten auf die NMR-Linienform	13
Abb.	2.2.2	Prinzip der Phasenkodierung zur Ortsauflösung	15
Abb.	2.2.3	Zeit- und Frequenz-Domäne von HF-Pulsen	16
Abb.	2.2.4	Selektive Anregung und "Slice Selection"	17
Abb.	2.2.5	Pulssequenz für "Fourier Imaging" und "Backprojection Imaging"	19
Abb.	2.2.6	k-Raum-Trajektorie für FI und BP	20
<b>Kapitel 3</b>			
Abb.	3.2.1	"Software for Imaging on X Windows ( SIX )"	23
Abb.	3.2.2	Aussehen und Funktionalität von SIX	24
Tabelle	3.4.1	Verfahren der "Projection Reconstruction"	27
Abb.	3.4.1	Typische Filterfunktionen zur Filterung von HT-Profilen	28
Abb.	3.4.2	Rückprojektion der Daten eines Profils auf eine kartesische Bildmatrix	29
Abb.	3.4.3	Relativer Profilfehler in Abhängigkeit der Zahl der Iterationen	31
Abb.	3.4.4	Prinzip der "Fourier Reconstruction"	32
Abb.	3.4.5	Simuliertes Spindichtebild und signifikante "Cross section"	33
Tabelle	3.4.2	Vergleich verschiedener Rekonstruktionsalgorithmen	34
Abb.	3.4.6	Relativer Bildfehler in Abhängigkeit der Zahl der Winkelinkremente und der verwendeten Rekonstruktionsmethode	35
Abb.	3.6.1	Prinzipieller Aufbau eines ungeschirmten Gradientensystems	39
Abb.	3.6.2	Homogenitätsbereich und optimale Geometrie eines "unverteilten" z-Gradienten	40
Abb.	3.6.3	Effekt der Vergrößerung des Homogenitätsbereiches bei Verteilung der stromführenden Geometrie	40
Abb.	3.6.4	Geometrie eines transversalen, ungeschirmten Gradienten	42
Abb.	3.6.5	Geometrie eines aktiv geschirmten z-Gradienten	44
Abb.	3.6.6	Geometrie von x-Gradient und x-Schirmung	45
Abb.	3.6.7	Geometrie von y-Gradient und y-Schirmung	45
Abb.	3.6.8	Geometrie eines ungeschirmten, transversalen Gradienten (US-Patent)	46
Tabelle	3.6.1	Vergleich der Eigenschaften von ungeschirmten, transversalen Gradienten	47
Abb.	3.6.9	Geometrie einer optimierten Solenoid-Probenspule im Vergleich zu einer Spule mit konstanter Steigung der Windungen	48
Tabelle	3.6.2	Vergleich des Homogenitätsvolumens von optimierter und nicht optimierter Solenoidspule	49
Abb.	3.9.1	Startseite von WebScope	52
Abb.	3.9.2	Zugangskontrolle	52
Abb.	3.9.3	Dynamische HTML-Seite, erstellt durch CGI-Programm auf dem Java-Server	53
<b>Kapitel 4</b>			

Abb.	4.1.1	Konzept des Eigenbau-Micro-Imaging-Tools	56
Abb.	4.1.2	"Gradiententurm" (3x500W) inkl. Steuer-PC	57
Abb.	4.1.3	Möglichkeit zur Erhöhung der "digitalen" Amplitudenauflösung der Gradientenimpulse	58
Abb.	4.2.1	Gradientensystem (ungeschirmt) und Schwingkreis des ersten Eigenbausystems	60
Abb.	4.2.2	Gradientensystem (aktiv geschirmt), Probenkopf und austauschbare Proben-Spulen des neuen Eigenbausystems	62
Abb.	4.2.3	Probenkopf mit integriertem Gradientensystem (ungeschirmt) für einen <i>narrowbore</i> -Magneten	63
Abb.	4.3.1	Prinzipieller Aufbau eines NMR-Probenkopf-Schwingkreises	64
Abb.	4.3.2	Realisierung des Schwingkreises des modularen 400 MHz-Imaging-Probenkopfes	66
Abb.	4.3.3	HF-Schwingkreis für 200 MHz- <i>narrowbore</i> Imaging-Probenkopf	66
Abb.	4.4.1	Möglichkeit zur Verbesserung der Homogenität des $B_1$ -Feldes durch Parallelschalten mehrerer Probenspulen	68
Tabelle	4.4.1	Vergleich verschiedener Probenspulenmodule	69
Abb.	4.4.2	Pulssequenz zur experimentellen Bestimmung der $B_1$ -Feld-Homogenität	70
Abb.	4.4.3	"2D-Homogenitätsbild" einer einfach gewickelten Spule	72
Abb.	4.4.4	"2D-Homogenitätsbild" einer doppelt gewickelten Spule	72

## Kapitel 5

Abb.	5.1.1	Typische Relaxationskurve der transversalen Magnetisierung in polymeren Netzwerken	73
Abb.	5.1.2	Netzwerkmodell	74
Abb.	5.1.3	Zeitlicher Verlauf der Korrelation bei Annahme einer schnellen anisotropen und einer langsamen isotropen Bewegung	76
Abb.	5.2.1	Serie unterschiedlich stark $T_2$ -gewichteter Bilder	79
Abb.	5.2.2	Pulssequenz und $T_2$ -gewichtetes Spindichtebild für <i>2D Fourier Imaging</i> mit variablem $T_2$ -Filter	80
Abb.	5.2.3	Pulssequenz und $T_2$ -gewichtetes Spindichtebild für <i>2D Backprojection Imaging</i> mit variablem $T_2$ -Filter	81
Abb.	5.2.4	Pulssequenz und $T_2$ -gewichtetes Spindichtebild für <i>2D Backprojection Imaging</i> mit "full echo sampling"	82
Abb.	5.2.5	Pulssequenz und $T_2$ -gewichtetes Spindichtebild für <i>2D Backprojection Imaging</i> mit "half echo sampling"	83
Tabelle	5.2.1	Vergleich verschiedener Experimente auf ihre Anwendbarkeit zur orts aufgelösten Abbildung der transversalen Relaxation	84
Abb.	5.2.6	Relaxationskurven der transversalen Magnetisierung	85
Tabelle	5.2.2	Kombination zweier Techniken zur exakten orts aufgelösten Relaxometrie	86
Abb.	5.2.7	Intensitätsanpassung zwischen phasenkorrigierten und MC-Profilen	86
Tabelle	5.2.3	Ablauf der Datenauswertung für das Kombinationsexperiment	87
Abb.	5.2.8	Parameterbilder für 3 unterschiedlich stark vernetzte Naturkautschukvulkanisate	89
Abb.	5.2.9	Auftreten, Wanderung und Verschwinden von Randschichten in gealterten NR-Proben	90
Tabelle	5.2.4	Probenzusammensetzung	91
Tabelle	5.2.5	Parameterbilder zu den Proben aus Tabelle 5.2.4	93
Abb.	5.2.10	Versuchsaufbau für das Diffusionsexperiment an gealterten Netzwerkproben	95
Abb.	5.2.11	Quellmitteldiffusion (deutertes Benzen) in gealtertem Gummi	96
Abb.	5.3.1	Pulssequenz und Image für "Constant Time Phase Encoding Imaging"	98
Tabelle	5.3.1	Vergleich der Aussagekraft von $T_2$ -, $T_{1k}$ - und $T_1$ -Bildern bei der Untersuchung von Randschichten an gealterten Netzwerkproben	99
Abb.	5.4.1	Entquellverhalten von Wassergelen in $D_2O$	101

Abb.	5.4.2	Entquellverhalten von Wassergelen in H <sub>2</sub> O	103
Abb.	5.4.3	Versuchsaufbau bei Diffusionsuntersuchungen an nematischen Blockcopolymeren	105
Abb.	5.4.4	Zeitlicher Verlauf der Quellung längs zur Vorzugsrichtung der ungestreckten Probe	105
Abb.	5.4.5	Zeitlicher Verlauf der Quellung quer zur Vorzugsrichtung der ungestreckten Probe	106
Abb.	5.4.6	Zeitlicher Verlauf der Quellung quer zur Vorzugsrichtung der gestreckten Probe	107

## Kapitel 6

Abb.	6.1.1	Phantom für <i>2D Fourier Imaging</i>	108
Abb.	6.1.2	“ <i>Cross Section</i> ” durch Spindichtebild des Phantoms	109
Abb.	6.1.3	<i>2D Fourier Image</i> des mit Pflanzenfett gefüllten Phantoms	109
Abb.	6.2.1	Größenvergleich einer Mutilide mit einer Münze	110
Abb.	6.2.2	Lage der horizontalen Schichten	111
Abb.	6.2.3	Horizontale Schnitte durch eine Mutilide mittels <i>2D FI</i> mit <i>Slice Selection</i>	112
Abb.	6.2.4	Lage der vertikalen Schichten	112
Abb.	6.2.5	Vertikale Schnitte durch eine Mutilide mittels <i>2D FI</i> mit <i>Slice Selection</i>	113
Abb.	6.3.1	Pulssequenz für “ <i>2D Chemical Shift Imaging</i> ” mit <i>Slice Selection</i>	114
Abb.	6.3.2	Phantom für “ <i>Chemical Shift Imaging</i> ”	115
Abb.	6.3.3	Spindichtebild des <i>CSI</i> -Phantoms	115
Abb.	6.3.4	<sup>1</sup> H-Spektren für Methanol, Aceton, H <sub>2</sub> O, Benzol und Ethanol	116
Abb.	6.3.5	<i>Chemical Shift</i> selektive Bilder einer Schicht des <i>CSI</i> -Phantoms	118

## 1. Einleitung und Zielstellung

Das Ziel, einen Menschen, eine Pflanze, einen Werkstoff "zerstörungsfrei" und dabei aber volumenselektiv zu untersuchen, beschäftigt die Forscher seit vielen Jahrzehnten. Das menschliche Auge mit der Fähigkeit der Ortsauflösung von ca. 0,1 mm war als naturgegebenes Instrument für viele Aufgaben nicht mehr ausreichend. Durch Licht-, Elektronen- und Atomkraftmikroskopie sowie durch Streuung von Licht bzw. massebehafteter Teilchen ist man heute in der Lage, Details bis in den atomaren Bereich sichtbar zu machen und aufzuklären. Mit diesen Methoden ist allerdings in der Regel eine recht aufwendige Probenpräparation verbunden, man hat kaum die Möglichkeit, eine zufriedenstellende Tiefenauflösung zu erreichen, bzw. ist an geordnete Strukturen gebunden, und Aussagen über dynamische Prozesse sind oft unmöglich.

Nachdem man mittels Röntgen-Photographie bereits seit über 100 Jahren in der Lage ist, Absorptionen (2D) von Objekten anzufertigen, wurde 1972 der erste "Röntgen-Computertomograph" entwickelt. Durch einen mathematischen Rekonstruktionsalgorithmus konnten nunmehr Schnittbilder des Objektes angefertigt werden, ohne dieses zu zerstören. Der Erfolg der Methode war unmittelbar an die Fortschritte auf Seiten der Rechentechnik gebunden.

Fast gleichzeitig (1973) gelang die erste Rekonstruktion eines Spindichtbildes mittels NMR ("*Magnetic Resonance Imaging*" - MRI) [Lau1]. Nachdem zunächst die erreichbare Ortsauflösung sehr bescheiden ausfiel, werden mittels NMR-Tomographie (medizinischer Sprachgebrauch) bzw. NMR-Micro-Imaging (Materialforschung) mittlerweile Voxelaufösungen von kleiner 1000  $\mu\text{m}^3$  bzw. Pixelauflösungen von kleiner 100  $\mu\text{m}^2$  erreicht. Seit Anfang der 90er Jahre gehören NMR-Tomographen zur Standardausrüstung moderner Kliniken. Die Entwicklungen sind soweit fortgeschritten, daß sogar klinische Operationen im NMR-Mikroskop möglich sind.

Dabei sind folgende positive Eigenschaften der NMR-Bildgebung anzumerken:

- die NMR ist zerstörungsfrei (keine Nebenwirkungen im Gegensatz zu Röntgen-Strahlung, etc.); die Bildgebung am lebenden Objekt ist möglich,
- ein Anfertigen von unterschiedlichsten Bildern bei beliebiger Wahl der Schnittebene sowie durch eine Vielzahl an Kontrasttechniken (molekulare Beweglichkeit, chemische Umgebung, Diffusion, Fluß, etc.) ist möglich,
- durch die Wahlmöglichkeit des NMR-Kernes ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^2\text{H}$ , usw.) können Wechselwirkungen (chemische Verschiebung, dipolare WW, quadrupolare WW, etc.) für spezielle Bildkontraste eingesetzt werden.

Obwohl sich die NMR-Tomographie im klinischen Sektor immer weiter durchsetzt, hat sich die Methode auch mit diversen Problemen auseinanderzusetzen. Insbesondere im Materialforschungsbereich muß aufgrund der jeweiligen NMR-Linienbreite oftmals ein Kompromiß zwischen räumlicher Auflösung, Meßzeit und Hardware- bzw. Softwareaufwand gefunden werden. So werden in der Regel Pixelaufösungen von ( $\sim 50 \mu\text{m}$ )<sup>2</sup> bei "weichen" Festkörpern (Gummi) und Auflösungen von ( $> 100 \mu\text{m}$ )<sup>2</sup> bei "harten" Festkörpern erreicht.

Trotz dieser bescheidenen Ortsauflösung sind Bilder mit den verschiedensten Aussagen möglich (u.a. Struktur, Beweglichkeit, Diffusion, Spannung, Fluß, chemische Umgebung (chemische Verschiebung)). Oft lassen sich über Modelle Materialeigenschaften wie Vernetzungsdichte, Korrelationszeiten, lokale Spannungen, Diffusionskonstanten usw. berechnen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit waren Konstruktion, Aufbau, Test und Anwendung einer kompletten Microimaging-Einheit. Folgende grundlegende Arbeitsmittel sollten erstellt werden:

- (1) homogenes und starkes Gradientensystem (möglichst aktiv geschirmt),
- (2) NMR-Imaging-Probenkopf zur <sup>1</sup>H-Bildgebung bei 400 MHz,
- (3) Gradientenstromerzeugung, bestehend aus "Steuer-PC" inkl. D/A-Karten mit externer Triggerung, "Eigenbaulogik" zur Verwendung von 2 digitalen Spektrometerausgängen für die Triggerung von 3 D/A-Karten, Gradientenstromverstärkern und Ansteuersoftware,
- (4) Auswertesoftware zur Bilderzeugung und -analyse.

Anwendungsseitig sollte das ortsaufgelöste Studium von Inhomogenitäten in Struktur und Dynamik polymerer Materialien mit gebrauchsspezifischen Eigenschaften im Vordergrund des Interesses stehen. Die Kombination von Bildgebung mit transversaler Relaxation ermöglicht dabei die volumensektive Bestimmung von makroskopischen Materialparametern wie mittlerer Netzkettenmolmasse und Kettenendenanteil. Materialdefekte und -inhomogenitäten sollten anhand des Diffusionsverhaltens von Quellmitteln verfolgt werden.

Für die Eigenkonstruktionslösung gab es folgende Gründe:

- (1) Der Kauf und somit der Einsatz einer kommerziellen Microimaging-Einheit scheiterte im Vorfeld (1994) an finanziellen Gründen.
- (2) Der Eigenbau ist in einzelnen Komponenten (Gradientensystem, Probenpulven, Software) nachweislich zumindest der 1994 von der Fa. VARIAN angebotenen Imaging-Einheit überlegen.
- (3) Die verfügbare Imaging-Einheit ist aufgrund ihrer Modularität leicht an veränderte technische oder wissenschaftliche Rahmenbedingungen anpaßbar.

1997 war es aufgrund des abgeschlossenen Eigenbaus möglich, die mittlerweile freigegebenen Mittel für den HBMG-Nachantrag (ursprünglich geplante Microimaging-Einheit) für den Neukauf eines 200 MHz *widebore*-Festkörperspektrometers Unity Inova 200 der Fa. Varian umzuwandeln und einzusetzen. Dessen Einsatzgebiet wird vorrangig NMR-Bildgebung sein.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in 7 Kapitel. Nach einer Einführung in die Grundlagen der NMR-Bildgebung erfolgt in Kapitel 3 die ausführliche Beschreibung der Bestandteile des Softwarepaketes *SIX* und der zugrundeliegenden mathematischen Verfahren. Verschiedene Methoden der Rekonstruktion von Bildern aus "*Backprojection*"-Daten mittels *xback* werden verglichen und in Abhängigkeit von den experimentellen Rahmenbedingungen gewertet. Die Erzeugung homogener, starker und zugleich aktiv geschirmter Gradienten ist eine wesentliche Voraussetzung für hochaufgelöste NMR-Bilder. Das Modul *xgrad* basiert auf einem "Superpositionszugang" zur Erlangung geeigneter Gradientengeometrien. Die vorausgerechneten Datensätze einzelner Gradientensegmente werden zur Erreichung eines Optimums bezüglich Homogenitätswolumen, Schirmungsvolumen oder/und Gradientenstärke automatisch kombiniert. Die erlangten Geometrien zeichnen sich, je nach Optimierungsziel, durch große Linearität des Feldes, Stärke des Gradienten bzw. Effektivität der Schirmung aus. Vergleiche mit patentierten Geometrien werden durchgeführt. Das Erzeugen parameter-kontrastierter NMR-Bilder ( $T_1$ ,  $T_2$ , Netzwerkparameter, Diffusionskonstanten, ...) ist gewährleistet durch den Fit im Image (2D, 3D). Die 3D-Visualisierung inklusive Drehung, Beleuchtung, Schnitt und Blickwinkelvariation wird durch das Modul *x3d* ermöglicht. Die Möglichkeit der Softwarenutzung und Spektrometersteuerung via Internet-Schnittstelle *WebScope* mittels dynamischer *HTML*-Seiten sowie *CGI*-Routinen wird vorgestellt.

In Kapitel 4 erfolgt die Beschreibung von Details des Probenkopf- und Gradientenbaus sowie deren Tests. Das gewählte Ansteuerkonzept für die Eigenbau-Imagingeinheit wird erläutert.

Möglichkeiten zur Vervollkommnung von Probenspulen sowie deren Tests auf  $B_1$ -Feld-Homogenität werden beschrieben.

Kapitel 5 beinhaltet ausgewählte Anwendungen aus dem Gebiet des "*Material Properties Imaging*" mit dem Schwerpunkt "transversale Relaxation". Nach einer Einführung in Modelle zur Beschreibung der transversalen Relaxation in Netzwerkproben erfolgt deren praktische Anwendung an thermisch gealterten Proben. Des Weiteren wird eine Möglichkeit zur Erweiterung des transversalen Relaxationsfensters in Verbindung mit Ortsauflösung durch Kombination von phasensensitiven Profilen mit Betragsprofilen vor Anwendung der Bildrekonstruktion diskutiert. Weitere Kontrastmöglichkeiten und Experimente ( $T_1$ ,  $T_{1k}$ , "*Constant-time Phase Encoding*", Diffusion) werden vorgestellt.

In Kapitel 6 werden Experimente erläutert, die als Vorbereitung auf eine Zusammenarbeit mit Biologen durchgeführt wurden.

Das 7. Kapitel beinhaltet eine Zusammenfassung der Ergebnisse und einen Ausblick. Es folgen ein Literaturverzeichnis und ein Anhang.

## 2. Theoretische Grundlagen der NMR-Bildgebung

### 2.1. Grundlagen der NMR-Spektroskopie [Blü3, Fri1, Haf1, Kim1, Vla1]

Viele NMR-Effekte lassen sich im klassischen Vektor-Bild eines prezedierenden Magnetisierungsvektors im magnetischen Feld verstehen. Dieser Zugang wird später näher erläutert. Für das Verständnis einer großen Anzahl von Verfahren ist allerdings der Zugang nur über die Quantenmechanik möglich.

#### Kerndrehimpuls und Richtungsquantelung

Viele Kerne besitzen einen Drehimpuls  $\vec{J}$ , dessen mögliche Quantenzustände  $J$

$$J = \hbar \sqrt{I(I+1)}, \quad I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots, 6 \quad (2.1.1)$$

mit der Größe der Spinquantenzahl  $I$  zusammenhängen. Der für die NMR-Mikroskopie interessanteste Kern  $^1\text{H}$  hat einen Spin  $I = 1/2$ . Das magnetische Moment  $\vec{\mu}$  ist mit  $\vec{J}$  durch

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad (2.1.2)$$

verknüpft. Als kernspezifische Konstante geht in Gleichung (2.1.2) das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  ein. Der Drehimpuls  $\vec{J}$  richtet sich unter dem Einfluß eines statischen äußeren Magnetfeldes  $\vec{B}_0 = (0, 0, B_z)$  aus. Seine Komponente  $J_z$  in Feld-Richtung erhält durch Verknüpfung mit der magnetischen Quantenzahl  $m$  gemäß

$$J_z = m\hbar, \quad m = I, I-1, \dots, -I \quad (2.1.3)$$

$(2I+1)$  Einstellmöglichkeiten, die auf das magnetische Moment im Magnetfeld gemäß

$$\mu_z = m\gamma\hbar \quad (2.1.4)$$

übertragen werden. Bei Spin-1/2-Systemen (z.B.  $^1\text{H}$ ) werden die Zustände "spin-up" und "spin-down" eingenommen. Im thermodynamischen Gleichgewicht stellt sich bei Anwesenheit des äußeren Magnetfeldes  $\vec{B}_0$  eine Gleichgewichtsmagnetisierung  $\vec{M}$  als Summe aller Projektionen der magnetischen Momente der Kerne entlang der Achse  $\vec{B}_0$  ein.



## Energie der Kerne im Magnetfeld

Die potentielle Energie des magnetischen Dipolmoments im Magnetfeld läßt sich gemäß

$$E_m = -\mu_z B_0 = -m\gamma \hbar B_0 \quad (2.1.5)$$

aufschreiben. Die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen benachbarten Energiezuständen bestimmt unter Beachtung der Regel  $\Delta m = \pm 1$  die *Larmor-Frequenz*  $\omega_0$

$$\Delta E = E_m - E_{m-1} = -\hbar\gamma B_0 = \hbar\omega_0 \quad (2.1.6)$$

und somit die NMR-Meßfrequenz. Mittels Boltzmann-Statistik lassen sich Aussagen über das zahlenmäßige Verhältnis  $n_{m-1}/n_m$  der Spins in den einzelnen Energiezuständen (Gleichung 2.1.7) treffen.

$$\frac{n_{m-1}}{n_m} = \exp\left(-\frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T}\right) \quad (2.1.7)$$

In der Hochtemperatur-Näherung hat die Aussage Berechtigung, daß die Differenz  $n_m - n_{m-1}$  zur Stärke des magnetischen Feldes proportional ist. Die geringen Besetzungszahlunterschiede (typischer Wert für  $n_{m-1}/n_m$ : 0.99995) sind Hauptursache für die Unempfindlichkeit der NMR allgemein und die begrenzte Auflösung der NMR-Bildgebung.

## Manipulation der Spin-Magnetisierung

Für die Anwendung klassischer Vorstellungen (für Spin 1/2) wird das Spin-Ensemble zu einem Magnetisierungsvektor zusammengefaßt und dessen Präzessionsbewegung (Bewegungsgleichung) im Laborkoordinatensystem (LKS) untersucht (Gleichung 2.1.8).

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0 \quad (2.1.8)$$

In einem solchen Modell stellt  $\vec{M}/\gamma$  ein makroskopisches Drehmoment dar. Die Lösung der Gleichung (2.1.8) führt wiederum zur Gleichung für die *Larmor-Frequenz* ( $\omega_0 = \gamma B_0$ ). In einem um die z-Achse mit  $\omega_0$  rotierenden Koordinatensystem (RKS), wird aus Gleichung (2.1.8):

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \left[ \vec{M} \times \left( \vec{B}_0 - \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \right] \quad (2.1.9)$$

Das effektive longitudinale magnetische Feld ergibt sich bei Einstrahlung eines transversalen Magnetfeldes der Kreisfrequenz  $\omega$  gemäß Gleichung (2.1.10).

$$B_{eff} = \sqrt{\left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right)^2 + B_1^2} \quad (2.1.10)$$

Eine im RKS ruhende Magnetisierung rotiert nunmehr um  $B_1$ . Ist die Frequenz des eingestrahlten  $B_1$ -Feldes  $\omega$  ungleich  $\omega_0$  (*off-Resonanz-Experiment*) präzessiert die Spinmagnetisierung im RKS statt um  $B_1$  um  $\vec{B}_{eff}$ .

Die im Sprachgebrauch der Impuls-NMR üblichen B-, B/2-, B/4- Pulse (u.a.) lassen sich in ihrer Wirkung auf das Spinsystem nun leicht verstehen. Während der Dauer  $t$  eines HF-Impulses wird die Magnetisierung um einen Winkel  $\omega_1 t$  um  $B_1$  im RKS gedreht. Dabei legt der erste HF-Impuls mit seiner Phasenlage die Winkellage des RKS gegenüber dem LKS fest. Die Wirkung weiterer HF-Impulse hängt signifikant von deren Phasenlage gegenüber dem ersten Puls und somit gegenüber dem RKS ab.

## Relaxation

Die Energie, die dem Spinsystem durch einen HF-Impuls zugeführt wurde und es somit aus dem thermodynamischen Gleichgewicht gebracht hat, wird durch Relaxation (Spin-Gitter-Relaxation) dem Spinsystem entzogen und dem es umgebenden thermischen Reservoir zugeführt. Dabei strebt das System dem Gleichgewicht in Form des Wiederaufbaus einer Magnetisierung  $M_0$  parallel zum äußeren Magnetfeld  $B_0$  (longitudinale Relaxation) zu. Der Tatsache, daß derartige Prozesse in der Natur in der Regel exponentiell verlaufen, wird folgender Zugang gerecht:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad (2.1.11)$$

$T_1$  wird longitudinale Relaxationszeit genannt. Die Lösung von Gleichung (2.1.11) ist

$$M_z(t) - M_0 = (M_z(0) - M_0) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right). \quad (2.1.12)$$

Ein Verlust an transversaler Magnetisierung kann weiterhin durch Spin-Spin-Relaxation (transversale Relaxation) erfolgen. Dabei können sowohl direkte Prozesse zwischen den Spin's als auch Energieaustauschprozesse mit Hilfe des Gitters für den Phasenkohärenzverlust verantwortlich sein. Während die Spin-Gitter-Relaxation zu einem Verlust an gespeicherter Energie

führt, kommt es infolge der Spin-Spin-Relaxation zu einem Verlust an Ordnung. In festkörperähnlichen Materialien ist die Zeitkonstante der transversalen Relaxation ( $T_2$ : 10  $\mu$ s ... 1 s für Protonen) viel kleiner als die der longitudinalen Relaxation ( $T_1$ : 0.1 s ... 10 s für Protonen). Eine phänomenologische Beschreibung dieses Prozesses führt zu

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2} \quad (2.1.13)$$

mit der Lösung:

$$M_{x,y}(t) = M_{x,y}(0) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right). \quad (2.1.14)$$

Für den Fall, daß sich die Kernspin-tragenden Moleküle in einem flüssigkeitsähnlichen Zustand befinden (und nur für diesen Fall gelten die Gleichungen (2.1.11) ... (2.1.14)) lassen sich aus den Zeitkonstanten  $T_1$  und  $T_2$  mittels der Theorie von Bloembergen, Purcell und Pound (BPP) Korrelationszeiten molekularer Bewegungen berechnen. Im Fall von Festkörpern und festkörperähnlichen Substanzen (z.T. Polymere und biologische Präparate) treten sehr langsame molekulare Bewegungen auf (z.T. kooperativ), was zu einem anderen Zerfall (nicht Gleichung (2.1.14)) der transversalen Magnetisierung führt (siehe Kapitel 5).

## Detektion

Eine transversale Magnetisierung, die mit der *Larmor-Frequenz* rotiert, induziert in einer Probenspule, deren Symmetrieachse sich in der transversalen Ebene bezüglich  $\vec{B}_0$  befindet, eine Spannung der Frequenz  $\omega_0$ . Die Amplitude der Spannung (üblicherweise einige  $\mu$ V) ist proportional zur transversalen Magnetisierung der Probe. Longitudinale Magnetisierung induziert kein Signal. Die Geometrie der Empfängerspule hängt von der Geometrie des Magneten ab. Im Fall eines supraleitenden Magneten werden Solenoidspulen (üblicherweise für Probendurchmesser < 10 mm), Sattelspulen bzw. Resonatoren (für größere Proben) verwendet. Mit wachsendem Durchmesser verringert sich die Effizienz der Spule, was sich in einem sinkenden Signal-Rausch-Verhältnis SRV zeigt.

NMR-Hochfrequenz-Empfänger mischen das hochfrequente Spannungssignal der Probe zunächst mit einer ebenfalls hochfrequenten Referenzspannung. Wenn das Referenzsignal mit der *Larmor-Frequenz* schwingt, erhält man nach dem Mischen ein Gleichspannungssignal; für andere Frequenzen des Referenzsignals  $\omega_r$  entstehen Signale der Frequenz  $\omega = \omega_0 - \omega_r$ .

Üblicherweise betreibt man NMR mit "*Quadratur-Detection*". Dahinter verbirgt sich, daß man das Probensignal zum einen mit dem  $0^\circ$  phasenverschobenen Referenzsignal und zum anderen mit einem  $90^\circ$  phasenverschobenen Referenzsignal mischt. Die erhaltenen Signale entsprechen

den Magnetisierungskomponenten  $M_x$  und  $M_y$ . Eine nachträgliche Phasenkorrektur ist nun möglich. Im Laborkoordinatensystem ergibt sich für die zeitabhängige Magnetisierung nach einem  $90^\circ$  Anregungsimpulse folgender Ausdruck

$$\vec{M}(t) = [M_0 \cos \omega_0 t \vec{i} + M_0 \sin \omega_0 t \vec{j}] \exp(-t/T_2). \quad (2.1.15)$$

Das zeitabhängige Signal in Gleichung (2.1.15) wird *Free Induction Decay* (FID) benannt.

In komplexer Schreibweise wird folgender Ausdruck verwendet:

$$s(t) = s_0 \exp(i\phi) \exp(i\omega_0 t) \exp(-t/T_2), \quad (2.1.16)$$

wobei  $\phi$  die absolute Phasenlage des Referenzsignals darstellt.

Durch Fourier-Transformation FT läßt sich das Zeitsignal in die Frequenzdomäne überführen. Das Absorptionssignal  $FT(s(t))$  ist eine "Lorentz-Linie" der Position  $\omega_0$  und der Halbwertsbreite  $2/T_2$ . Die Breite des Dispersionssignals ist im Vergleich zum Absorptionssignal größer. Absorptions- und Dispersionssignal sind über die Hilbert-Transformation mathematisch verknüpft. In der Praxis wird das Empfängersignal mit einer endlichen Anzahl von "Sampling Points" (np) im "Sampling-Intervall"  $T$  ("Dwell Time") abgetastet und darauffolgend durch Analog-Digital-Wandler digitalisiert. Es ergibt sich eine Spektralbreite  $\Delta\omega = 1/T$ .

## Wechselwirkungen

NMR-Verfahren im allgemeinen und Imaging-Verfahren im speziellen "leben" geradezu von der Möglichkeit der Nutzung der Vielzahl der NMR-relevanten Wechselwirkungen.

Das Aussehen von NMR-Spektren ist durch Wechselwirkung der Kernspins mit dem äußeren und dem lokalen Magnetfeld, mit elektrischen Feldgradienten und durch Wechselwirkungen der Kernspins untereinander sowie mit der Umgebung gekennzeichnet. Es folgen unterschiedliche Resonanzfrequenzen, Linienformen und Relaxationszeiten. In der Flüssigkeits-NMR werden bestimmte Wechselwirkungen durch thermische Bewegungen (schnelle Bewegungen gegenüber Zeiten auf der NMR-Zeitskala) ausgemittelt und haben somit keinen Einfluß mehr auf das Spektrum. In der Festkörper-NMR wird mitunter die Unterdrückung bestimmter Wechselwirkungen gewünscht. Erreicht wird dies durch spezielle Pulstechniken oder MAS ("Magic Angle Spinning").

Die Wechselwirkungsenergie der Spins (Energiewerte der Spinzustände) bestimmt die Resonanzfrequenz. Die Energiewerte sind charakterisiert durch die Eigenwerte des Hamilton-Opera-

tors  $\mathbf{H}$

$$\mathbf{H} = \underset{100 \text{ MHz}}{\mathbf{H}_z} + \underset{250 \text{ kHz}}{\mathbf{H}_q} + \underset{100 \text{ kHz}}{\mathbf{H}_{\text{rf}}} + \underset{50 \text{ kHz}}{\mathbf{H}_D} + \underset{1 \text{ kHz}}{\mathbf{H}_F} + \underset{10 \text{ Hz}}{\mathbf{H}_J} \quad (2.1.17)$$

mit den Hamilton-Operatoren  $\mathbf{H}_z$  (Zeeman-WW),  $\mathbf{H}_q$  (Quadrupol-WW),  $\mathbf{H}_{\text{rf}}$  (Kopplung mit dem anregenden Hochfrequenzfeld),  $\mathbf{H}_D$  (Dipol-Dipol-Kopplung),  $\mathbf{H}_F$  (chemische Verschiebung) und  $\mathbf{H}_J$  (indirekter Kopplung). Die Angabe der Frequenzwerte beschränkt sich auf die Größenordnung.

Im Prinzip können die meisten NMR-Wechselwirkungen auch als Kontrastparameter bei der Bildgebung dienen. Durch spezielle Techniken (Bildgebungsfilter) läßt sich das Spinsystem geeignet präparieren, wobei einzelne Wechselwirkungen unterdrückt bzw. ausgewählt werden. Bei der folgenden Imagingsequenz tragen dann ausschließlich die präparierten Spins zum Bild bei.

Neben Spindichtebildern lassen sich so unter anderem Bilder mit "Chemical Shift"-Kontrast und  $T_1$  -,  $T_{1D}$  -,  $T_2$  - kontrastierte Bilder erzeugen.

## 2.2. Die Wirkung magnetischer Feldgradienten [Blü1, Blü2, Cal1, Cha1]

### 2.2.1. Frequenzkodierung

In der NMR-Spektroskopie wird mittels geeigneter Konstruktion von Magnet- und *Shim*-Spulen ein möglichst homogenes Magnetfeld  $B_0$  am gesamten Probenort erzeugt. Somit erlangt man detaillierte Informationen über die chemische Umgebung einzelner Kernspins. Werden andere Wechselwirkungen und Relaxationen außer der transversalen Relaxation vernachlässigt, so ist die NMR-Zeitsignal-Antwort  $s(t)$  auf einen einzelnen Impuls in Analogie zu Gleichung (2.1.16)

$$s(t) \propto M_0 \exp[-(1/T_2 - i\omega_0)t]. \quad (2.2.1)$$

Die thermodynamische Gleichgewichtsmagnetisierung  $\vec{M}_0$  kann als Volumenintegral über die ortsabhängige Spindichte  $\rho(\vec{r})$  geschrieben werden

$$M_0 = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.2.2)$$

Gelänge es, die Larmorfrequenz einzelner Probenteile definiert ortsabhängig zu machen, könnte die Spindichte ortsabhängig gemessen werden. Die Lösung stellt ein zusätzliches magnetisches Feld  $\vec{B}_{ext}$  zu  $\vec{B}_0$  dar. Das zusätzliche Feld sollte sich dadurch auszeichnen, daß sich seine z-Komponente je nach gewünschter Richtung linear ändert. Mit anderen Worten: Gewünscht wird für jede Raumrichtung x,y,z ein konstanter Magnetfeld-Gradient.

$$\begin{aligned} G_x &= dB_{ext,z}/dx = const \\ G_y &= dB_{ext,z}/dy = const \\ G_z &= dB_{ext,z}/dz = const \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

Man definiert

$$\vec{G} = [G_x, G_y, G_z] \quad (2.2.4)$$

als Gradienten-Vektor.

Die übrigen 6 Komponenten des Tensor's 2. Ranges  $\overline{\overline{G}}$  können in der Regel vernachlässigt werden, da sie bei der Superposition der Felder aufgrund der Größe von  $B_0$  keine Rolle spielen. Bedeutung erlangen sie nur, wenn das Gradientenkoordinatensystem gegenüber dem Laborkoordinatensystem geneigt ist ("*Magic Angle Spinning (MAS) NMR Imaging*") [Bow1, Bus1].

Im Fall der statischen Modifikation von  $B_0$  ("Laboratory Frame Imaging") werden die zusätzlichen Felder durch zusätzliche Spulen erzeugt, auf deren Berechnung und Optimierung im weiteren noch eingegangen wird. Man erhält als Ausdruck für das am Ort der Probe wirkende Gesamtmagnetfeld

$$\vec{B}(\vec{r}) = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 + \vec{G}\vec{r}. \quad (2.2.5)$$

Als Alternative zu statischen Zusatzfeldern bieten sich demnach  $B_1$ -Feldgradienten an ("Rotating Frame Imaging") [Hou1, Maf1].

Werden die übrigen 6 Komponenten von  $\vec{G}$  und  $\vec{B}_1$  in Gleichung (2.2.4) vernachlässigt, so erhält man als ortabhängige Larmor-Frequenz

$$\omega_0(\vec{r}) = \gamma B(\vec{r}) = \gamma(B_0 + \vec{G}\vec{r}). \quad (2.2.6)$$

Die Kombination der Gleichungen (2.2.1), (2.2.2) und (2.2.6) ergibt für das NMR Zeitsignal in Anwesenheit eines Feldgradienten

$$s(t) \propto \int \rho(\vec{r}) \exp[-(1/T_2 - i\omega_0 - i\gamma\vec{G}\vec{r})t] d\vec{r}. \quad (2.2.7)$$

Bei der Verallgemeinerung von Gleichung (2.2.7) bezüglich der Ortsabhängigkeit auf alle relevanten NMR-Parameter (chemische Verschiebung  $F$ , etc.) muß der Ausdruck erweitert und über die zusätzlichen Parameter integriert werden.

Nach der Fourier-Transformation des Zeitsignals (Gleichung 2.2.7) erhält man ein Spektrum, welches sich durch die Faltung der räumlichen Verteilung der Spindichte mit der NMR-Linie ergibt (hier nur Betrachtung einer homogenen transversalen Relaxation!):

$$S(\omega) \propto \int \rho(\vec{r}) [1/T_2 - i(\omega_0 - \omega) - i\gamma\vec{G}\vec{r}]^{-1} d\vec{r} = \int \rho(\vec{r}) P(\omega - \gamma\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.2.8)$$

Mit  $P(T)$  wird die "Punkt-Verbreiterungs-Funktion" bezeichnet. Die mittels Frequenzkodierung erreichbare räumliche Auflösung  $1/r$  ist begrenzt durch die Linienbreite der NMR-Linie  $T = 2/T_2$ .

Es gilt somit für den kleinsten auflösbaren Abstand

$$\Delta r = \Delta \omega / (\gamma G) = 2 / (T_2 \gamma G). \quad (2.2.9)$$

Bei frequenzkodiertem NMR-Imaging an "weichen" Festkörpern (z.B. polymere Netzwerke) mit Linienbreiten von  $\approx 1$  kHz sind mit üblichen Gradientenstärken (ca. 50 G/cm) unter Berücksichtigung des SRV des Zeitsignals und gegebenenfalls hinzukommender Verschlechterung des SRV durch notwendige mathematische Verfahren (z.B. Backprojection, siehe Abschnitt 3.4) im günstigen Fall nur noch Auflösungen von ca. 30  $\mu\text{m}$  erreichbar.

Abbildung 2.2.1 vermittelt einen Eindruck über die Wirkung frequenzkodierender magnetischer Feldgradienten auf das NMR-Spektrum.

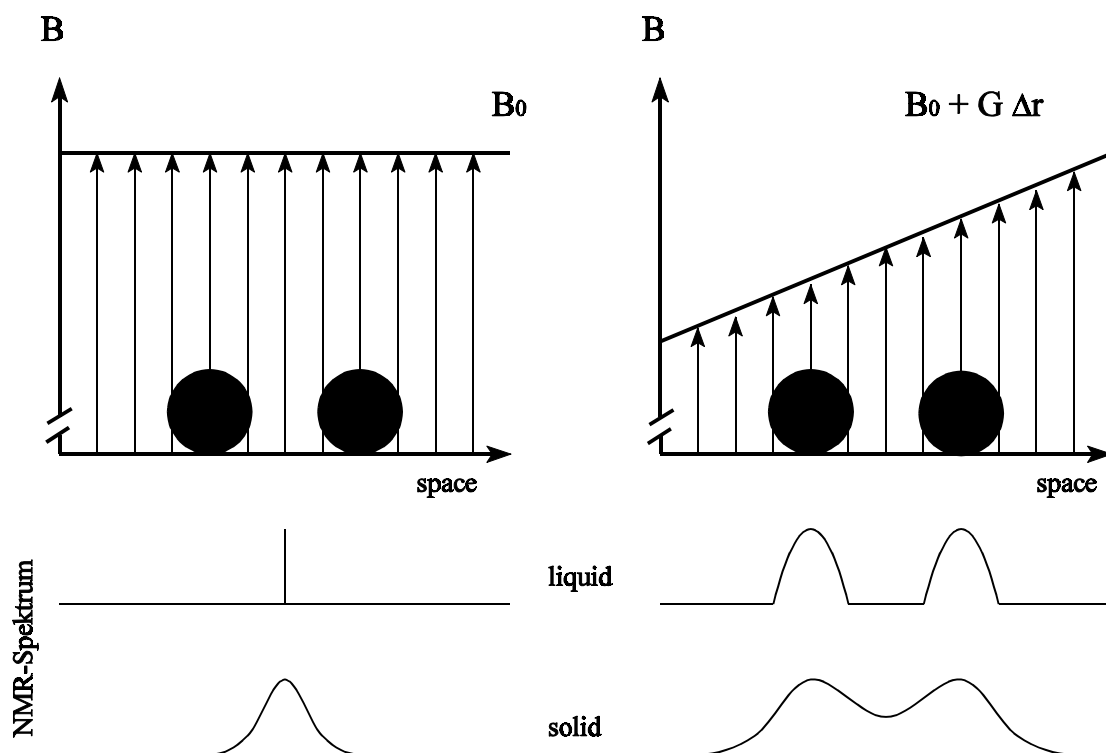


Abb. 2.2.1: Auswirkung magnetischer Feldgradienten auf die NMR-Linienform zweier Kapillaren (oben: Flüssigkeit, unten: Festkörper)



### 2.2.2. Phasenkodierung

In Analogie zu Methoden aus der 2D-NMR-Spektroskopie kann die räumliche Kodierung auch vor der eigentlichen Datenaufnahme erfolgen. Die Evolution des Spinsystems unter dem Einfluß eines Gradienten spiegelt sich in einer Phasenverschiebung  $\Delta\phi$  des NMR-Signals wieder. Aus Gleichung (2.2.7) wird folgender Ausdruck:

$$s(t_1, t_2) \propto \exp[\Delta\phi(t_1)] \int \rho(\vec{r}) \exp[-(1/T_2 - i\omega_0 - i\gamma\vec{G}\vec{r})t_2] d\vec{r} \quad (2.2.10)$$

mit:

$$\Delta\phi(t) = \gamma\vec{G}\vec{r}\Delta t \quad (2.2.11a)$$

bzw.:

$$\Delta\phi(t) = \gamma\Delta\vec{G}\vec{r}t \quad (2.2.11b)$$

Die Varianten von Gleichung (2.2.11) beinhalten die Möglichkeit, eine unterschiedliche Phasenmodulation sowohl durch Inkrementierung der "Wirkungszeit" eines konstanten Gradienten als auch durch Inkrementierung der Gradientenstärke bei konstanter Wirkungszeit durchzuführen. Die in Gleichung (2.2.11a) dargestellte Phasenverschiebung  $\Delta\phi(t)$  findet man gleichfalls bei Frequenzkodierung. Gleichung (2.2.11b) beinhaltet demgegenüber den Vorteil, daß für eine konstante Entwicklungszeit  $t$  stets eine konstante Phasenentwicklung, hervorgerufen durch Wechselwirkungen im Spinsystem, vorliegt und die resultierende Phasenverschiebung nur von der Gradientenstärke abhängt ( $\Delta\phi(t) = \gamma\Delta\vec{G}\vec{r}t$ ). Diese Technik wird üblicherweise "*Spin-warp Imaging*" genannt und ist z.B. Bestandteil des "*Fourier imaging*" zur Kodierung der indirekten Raumdimension.

Der kleinste auflösbare Abstand ergibt sich folglich nicht länger als Funktion der NMR-Linienbreite sondern ist nur von der maximal erreichbaren Gradientenstärke und der "Wirkungszeit" abhängig:

$$\Delta r = 2\pi/(\gamma G_{\max} t) \quad (2.2.14)$$

"*Spin-warp-Imaging*" findet deshalb häufig bei Festkörperbildgebung Anwendung.

Als problematisch stellt sich hier allerdings die sehr schnelle transversale Relaxation während der Wirkungszeit  $t$  dar. Wird  $t$  zu lang, so ist möglicherweise kein Signal mehr zu erfassen.

In Abbildung 2.2.2 ist das Prinzip der Phasenkodierung grafisch erläutert. Die Datenaufnahme erfolgt entweder Punkt für Punkt für jede Gradienteninkrementierung ( $t_1$ ) in jeder Raumrichtung "Single Point Imaging" oder für eine Raumrichtung (oder Spektraldimension) entlang  $t_2$  (z.B. "Fourier Imaging" oder "Spektroskopisches Imaging").

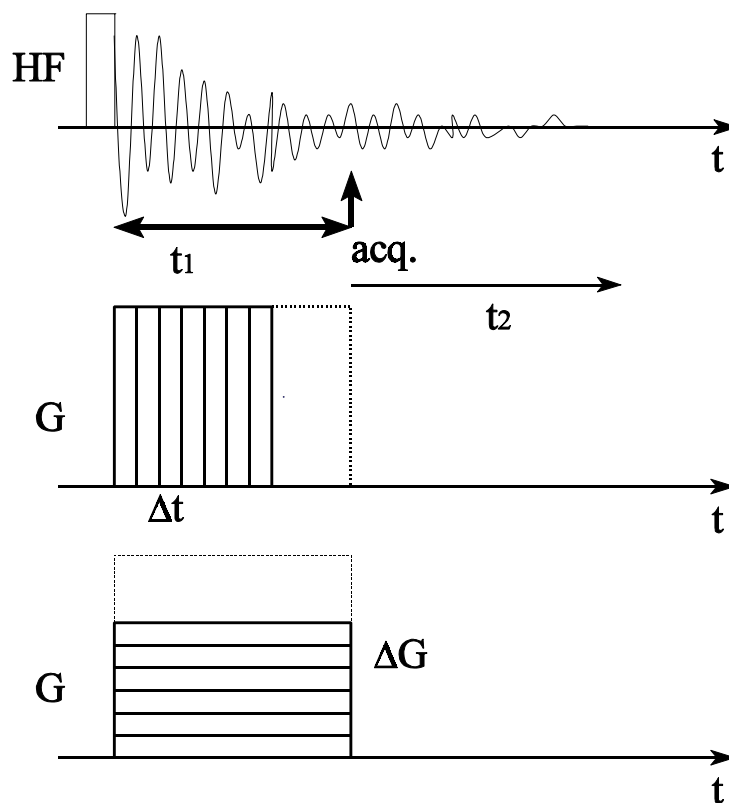


Abb. 2.2.2: Prinzip der Phasenkodierung zur Ortsauflösung (Variationsmöglichkeit von  $t$  oder  $G$  bzw. der Datenaufnahme gemäß "Single Point Imaging" oder während  $t_2$ )

### 2.2.3. Selektive Anregung und "Slice Selection"

Im Prinzip bewirkt jeder HF-Puls in der NMR eine selektive Anregung eines bestimmten Bereiches im Spektrum. Ist dieser Bereich jedoch kleiner als die durch die Datenaufnahme vorgegebene Spektralbreite, spricht man von selektiver Anregung. Erreicht wird dieser Effekt durch intensitätsschwache "Soft Pulse" verhältnismäßig langer Dauer (unter Beachtung der  $B/2$ -Pulsbreite). Abbildung 2.2.3 zeigt das Verhältnis zwischen Zeitsignal (Puls) und anregbaren Frequenzbereich.

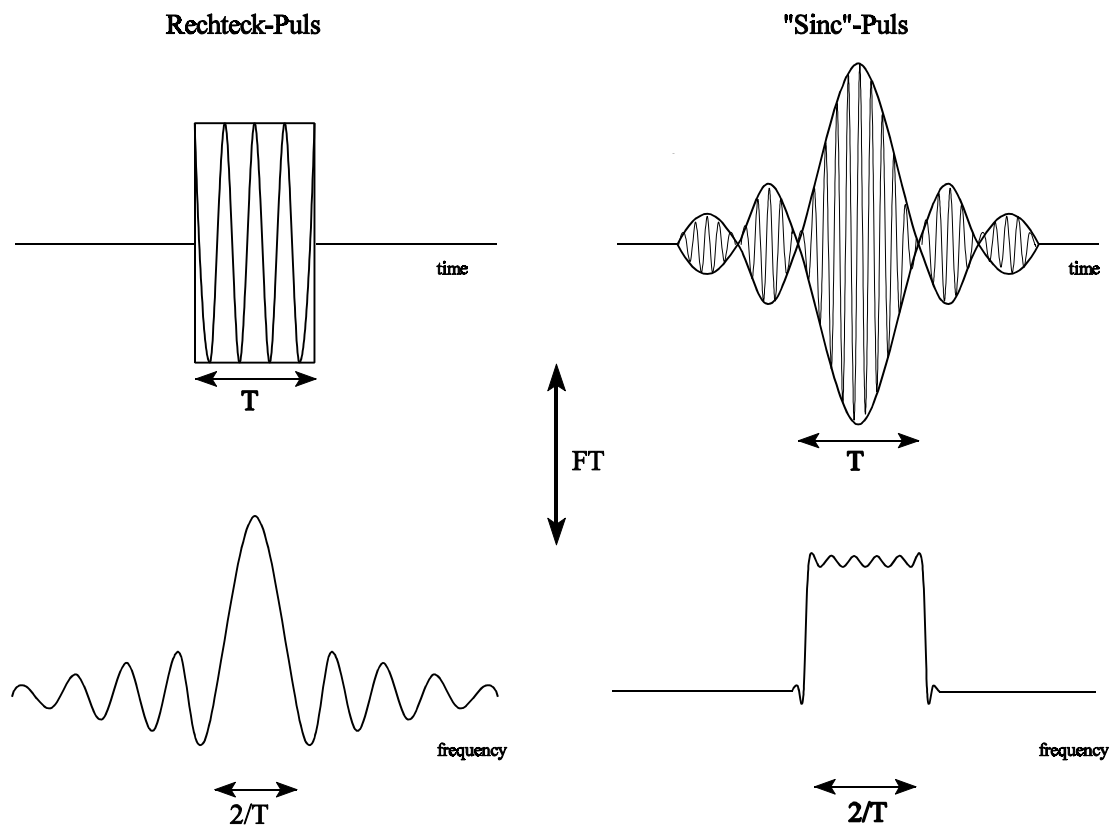


Abb. 2.2.3: Zeit- und Frequenz-Domäne eines Rechteck-HF-Pulses und eines "Sinc"-HF-Pulses

Bei vielen NMR-Verfahren (insbesondere in der Bildgebung) ist die Anregung eines möglichst rechteckförmigen Spektralbereiches erwünscht. Man erreicht dies durch eine Amplitudenmodulation der Einhüllenden des anregenden HF-Pulses (siehe Abbildung 2.2.3).

Durch Kombination der selektiven Anregung mit einem Magnetfeldgradienten ist es möglich, ausschließlich eine definierte Schicht in der Probe (üblicherweise einige hundert  $\mu\text{m}$ ) anzuregen. Die Schichtdicke wird dabei zum einen durch die Länge des Softpulses (üblicherweise einige ms), zum anderen durch die Stärke des Gradienten bestimmt (Abbildung 2.2.4).

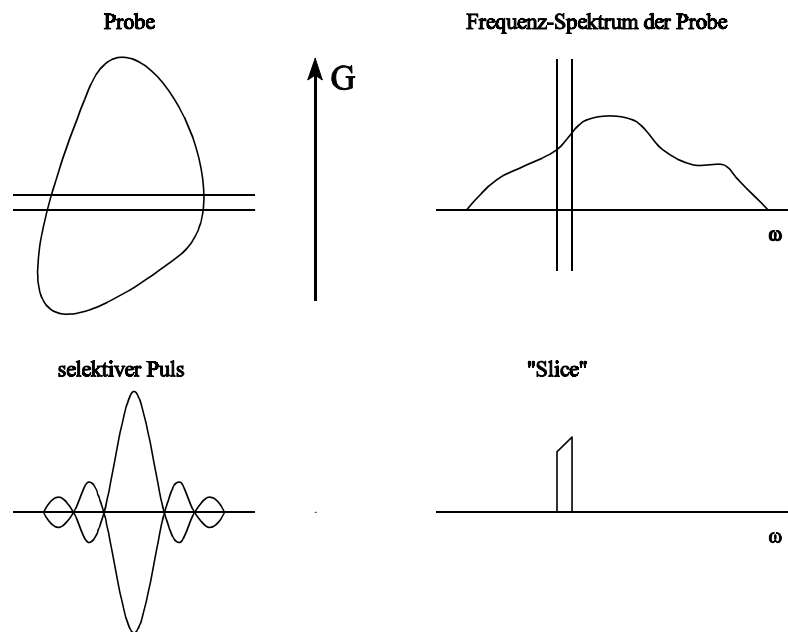


Abb. 2.2.4: Spektrum einer Probe unter Wirkung eines Gradienten (oben), "Slice Selection" durch Anwendung eines selektiven Pulses in Anwesenheit eines Gradienten (unten)

Die Anwendung der "Slice Selection" auf Festkörper bzw. festkörperähnliche Materialien (z.B. Gummi) ist durch das verstärkte Wirken der transversalen Relaxation zum Teil stark erschwert.

### 2.2.4. "k-Space"

In Analogie zur Verwendung des Frequenzraumes als Fourier-Raum des NMR-Zeitsignals ist die Einführung eines Fourierpaares, bestehend aus Spindichtevertelung  $\rho(\vec{r})$  und entsprechendem Fourier-Raum, zur Veranschaulichung sinnvoll. Die Bezeichnung "k-Raum" deutet auf die Analogie zum Wellenzahlvektor  $\vec{k}$  hin. Zur Definition von  $\vec{k}$  wird Gleichung (2.2.7) unter der Annahme, daß die Signaldephasierung durch Einwirkung von  $\gamma\vec{G}\vec{r}$  im Vergleich zu der durch  $T_2$ -Relaxation hervorgerufenen deutlich stärker ist und das Experiment "on-resonance" durchgeführt wird, zu

$$s(t) \propto \int \rho(\vec{r}) \exp[-i\gamma\vec{G}\vec{r}t] d\vec{r} \quad (2.2.15)$$

vereinfacht. Die genannten Bedingungen sind im allgemeinen erfüllt. Gleichung (2.2.15) hat die Form einer Fouriertransformation. Mit

$$\vec{k}(t) = -\frac{1}{2\pi} \gamma \int_0^t \vec{G}(t') dt' \quad (2.2.16)$$

ergibt sich aus Gleichung (2.2.15) für das Fourierpaar Spindichte und "k-Raum"

$$\begin{aligned} s(\vec{k}) &\propto \int \rho(\vec{r}) \exp[i2\pi\vec{k}(t)\vec{r}] d\vec{r} \\ \rho(\vec{r}) &\propto \int s(\vec{k}) \exp[-i2\pi\vec{k}(t)\vec{r}] d\vec{k} . \end{aligned} \quad (2.2.17)$$

Im Vergleich zum Fourierpaar (Zeitsignal, Frequenz) ist  $\rho(\vec{r})$  eine Art mehrdimensionales "Spektrum" von  $s(\vec{k})$ . Im einfachsten Fall (obige Annahmen) gilt die Übereinstimmung zwischen Ort und Frequenz bzw. reziproken Raum und Zeit. Gleichung (2.2.16) beinhaltet, daß sowohl  $\vec{G}$  als auch t einen Punkt im "k-Raum" bestimmen.

Zur Veranschaulichung der Einführung des k-Raumes werden in Abbildung 2.2.5 die Pulssequenzen für "2D Fourier Imaging" und "2D Backprojection" jeweils mit "Slice Selection" dargestellt.

Die in Abbildung 2.2.5 dargestellten Pulssequenzen verstehen sich als Beispiele der beiden Verfahren. In der Tat gibt es eine Vielzahl von Realisierungsmöglichkeiten der gleichen k-Raum-Trajektorie. Diese Variationen entstehen durch Verwendung/Weglassen des refokussierenden  $180^\circ$ -HF-Pulses zur Echoerzeugung, durch Wahlmöglichkeiten der Platzierung der

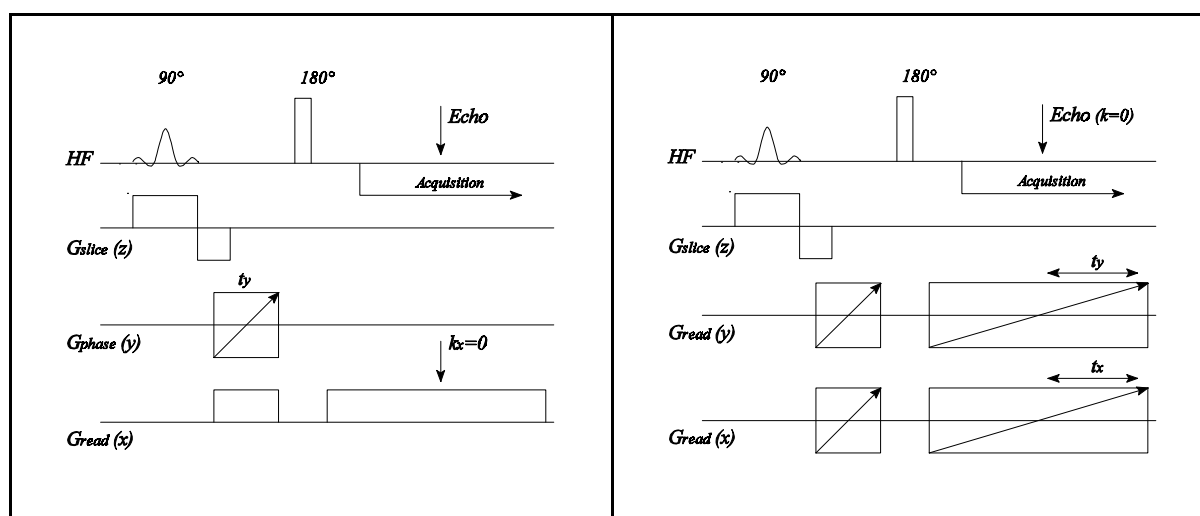


Abb. 2.2.5: Pulssequenz für "2D Fourier Imaging mit Slice Selection" (links) und "2D Backprojection Imaging mit Slice Selection" (rechts)

Kompensationsgradienten (hier z.B. negativer Teil von  $G_{\text{slice}}$ ) bzw. den Einsatz von Gradientenechos. Die Pfeile in Abbildung 2.2.5 deuten auf die Inkrementierung des jeweiligen Gradienten während des Experimentes hin. Im Fall des "Fourier Imaging" wird bei konstantem Lesegradienten ( $G_{\text{read}}$ ) der Gradient zur Phasenkodierung des Signals ( $G_{\text{phase}}$ ) in konstanten Schritten inkrementiert. Im Fall des "Backprojection Imaging" werden die einzelnen Gradienten derart moduliert, daß der Betrag des resultierenden Gesamtgradienten stets konstant ist. Mit anderen Worten: man variiert ausschließlich den "Gradientenwinkel", läßt also  $|G_{\text{N}}|$  konstant (siehe auch Abschnitt 3.4).

Der in Abbildung 2.2.5 ersichtliche Kompensationsteil von  $G_{\text{slice}}$  ist notwendig, damit der schichtselektierende Gradient während der selektiven Anregung nicht gleichzeitig zu einer Dephasierung des Signals führt. Der linke Teil des Lesegradienten ist ebenfalls ein Kompensationsgradient, der die Dephasierung des Signals durch die erste Hälfte des rechten Teils von  $G_{\text{read}}$  kompensiert. In der Praxis müssen derartige Kompensationsteile experimentell in ihrer Amplitude hinsichtlich minimaler Dephasierung des Signals optimiert werden.

Das Ausschalten des Lesegradienten ( $G_{\text{read}}$ ) während der Einstrahlung des 180°-HF-Pulses verhindert für größere Pulslängen eine nochmalige Schichtselektion und ist für kurze Pulslängen (einige  $\mu\text{s}$ ) in der Regel nicht notwendig (siehe auch Abschnitt 5.2).

Die jeweilige Kombination der einzelnen Gradienten mit bestimmten Raumrichtungen geschieht in Abhängigkeit von der Problemstellung (Probengeometrie, Diffusionsrichtung, etc.) und wird gradientenseitig maximal von Gradienteneinschwingzeiten beeinflusst.

Abbildung 2.2.6 vermittelt den Weg im  $k$ -Raum für "Fourier Imaging" und "Backprojection Imaging".

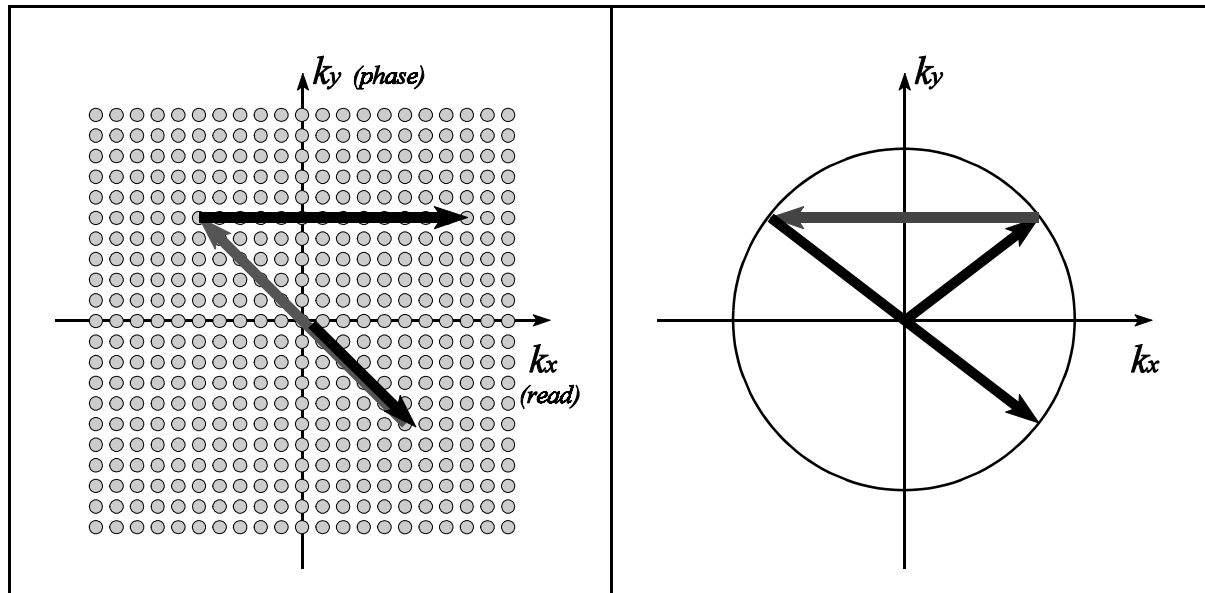


Abb. 2.2.6: Verlauf der  $k$ -Raum-Trajektorie vor und nach dem  $180^\circ$ -Puls und während der Datenaufnahme für "Fourier Imaging" (links) und "Backprojection Imaging" (rechts) gemäß Abbildung 2.2.5

Die für die Rekonstruktion von Bilddaten aus zunächst eindimensionalen Zeit- bzw. Frequenzdaten benötigten mathematischen Algorithmen werden in Abschnitt 3 näher erläutert und zum Teil auf die erzeugte Bildqualität hin untersucht. In Abschnitt 5.2 folgt eine Wertung der Methoden auf ihre Anwendbarkeit bei der Bildgebung an festkörperähnlichen Materialien. An dieser Stelle sei zunächst bemerkt, daß beide Methoden ihre spezifischen Anwendungsfelder, ihre Vorteile aber auch Nachteile besitzen. So kann man zum Beispiel "Backprojection Imaging" derart realisieren, daß Probleme mit Gradientenschaltzeiten keine Rolle spielen. Für die Bildgebung an Substanzen mit einer langen Relaxationszeit  $T_2$  eignet sich häufig durch eine verbesserte Bildqualität "Fourier Imaging". An Substanzen mit einem sehr kurzen  $T_2$  kann "Constant Time Phase Encoding Imaging" erfolgreich eingesetzt werden.

### 3. Mathematische Verfahren und deren Implementation in SIX

#### 3.1. SIX - "Software for Imaging on X Windows" [Eng1, Jon1, O'R1-3]

Im Vorfeld der Entstehung eines umfassenden Softwarepaketes stehen zunächst Überlegungen zur Wahl der Hardwareplattform und -anforderungen, des Betriebssystems, der Programmierwerkzeuge und -bibliotheken und natürlich zum Aufbau und Umfang des Produktes. Des Weiteren spielen Fragen des Entwicklungsaufwandes, der Entwicklungskosten und der späteren Einsetzbarkeit eine Rolle. Nun ist es in der Regel unmöglich, alle Kriterien optimal zu erfüllen. Bei der Entwicklung von SIX wurden deshalb folgende Schwerpunkte gesetzt:

- (1) große Leistungsfähigkeit und Skalierbarkeit der Hardware bis hin zu Supercomputern
- (2) grafische, intuitive Betriebssystemoberfläche
- (3) Netztransparenz und Fähigkeit zum "Remote Procedure Call"
- (4) Binärkompatibilität zu vorhandener Rechentechnik und Software

Aufgrund der physischen Voraussetzungen sowie der Erfüllung aller Schwerpunktfragen wurde als Plattform folgende gewählt:

- Workstation der Fa. Sun Microsystems
- Betriebssystem *Solaris 2.3* (oder höher), (*UNIX*)
- grafische *X-Window*-Oberfläche
- "*OPEN LOOK Intrinsics Toolkit*" als Entwicklungshilfe zur *X11*-Programmierung
- *X-Server PC Xware* von NCD zur Visualisierung und Bedienung der Applikationen auf PC-Plattform
- *X-Server* auf *X-Terminal*-Plattform
- Programmiersprache *C*, Compiler von GNU

Die Wahl von *OPEN LOOK* anstelle *MOTIF/CDE* erfolgte aus Verfügbarkeitsgründen; es ist mit verhältnismäßig geringem Aufwand möglich, die Quellen zu portieren. Durch die Verwendung von *OPEN LOOK* bzw. *MOTIF/CDE* ist im Prinzip der Einsatz der Software auf Rechnern verschiedenster Hersteller (IBM, SGI, digital, HP) unter verschiedenen *UNIX*-Derivaten möglich. Der Einsatz von PC's als "*Compute-Server*" wurde sowohl aus Leistungs- als auch aus Betriebssystemgründen zu Beginn des Projektes verworfen. Durch die Weiterentwicklung von *MS Windows 3.x* zu *Windows 95* bzw. *Windows NT* scheint der Einsatz von HighEnd-PC's heute möglich. Die Portierung der Software würde allerdings einen erheblichen Aufwand verursachen und gegenüber dem Einsatz von Sun Workstation kaum Vorteile bringen.



Zu vermerken sei an dieser Stelle noch ein Hinweis auf die enorme Datenmenge sowie die notwendige "Compute Power", mit der bei der NMR-Bildgebung bzw. bei der Optimierung von Gradientensystemen zu rechnen ist. Zur 3D-Visualisierung eines Körpers aus (256x256x256) Punkten bei Beschränkung auf Integer-Zahlen fallen mehr als 30 MByte Daten an. Der rechen-technische Aufwand zur Drehung eines solchen Objektes ist nur auf sehr schnellen Maschinen zu vertreten. Die Ausgangsdatensätze für die Optimierung von Gradientensystemen (insbesondere x- und y-Gradient) überschreiten oftmals mehrere GByte Festplattenspeicherkapazität.

### 3.2. Struktur von SIX

Alle Module von SIX zeichnen sich durch eine hohe Bedienerfreundlichkeit durch Verwendung von Tastatur- und Maus-Input's aus. Die Programme sind menügesteuert, Dialoge werden in separaten Dialogboxen geführt und Dateien in einer "File Selection Box" ausgewählt. Größe und Farben der Objekte sind frei konfigurierbar, so daß sich jeder Nutzer seine eigene Umgebung definieren kann bzw. in der Visualisierung durch Wahl der Colormaps unterschiedliche Darstellungen des selben Objekts möglich werden (Graubild, Vielfarbenbild, etc.). SIX besteht aus 6 Modulen:

#### Ž *xfft*

- reelle und komplexe "Fast Fourier Transformation" (1D, 2D, nD),
- weitere Transformationen (z.B. Hartley),
- mehrdimensionale Interpolation (z.B. für "Fourier Reconstruction"),
- lineare und konstante Phasenkorrektur (z.T. automatisch),
- Datenmanipulation (z.B. Backprojection Filter) und -simulation,

#### Ž *xback*

- "Backprojection Reconstruction" (2D und 3D) mit verschiedenen Algorithmen ("fast" BP, lineare Interpolation, Lagrange-Interpolation, iterative Rekonstruktion),
- Fit und lineare Regression im Image,
- Histogramm-Analyse,
- Simulation von BP-Datensätzen,

#### Ž *xfit*

- nichtlineare Regression, anwenderkontrolliert,
- "user-defined" Fit-Funktionen,

**Ž xgrad**

- Magnetfeldberechnung von geschirmten und ungeschirmten Gradientensystemen (x,y,z) mittels Bio-Savart-Gesetz angewandt auf finite Leiterstücke,
- Optimierung von Gradientensystemen (x,y,z) durch Superposition der Magnetfelddaten nach vorheriger Berechnung der Datensätze für bestimmte Geometrien (z.B. Ellipsen, Rechtecke oder frei definierte Kurvenformen auf Zylinderoberflächen im Fall von transversalen Gradienten) nach Kriterien wie Homogenität, Stärke des Gradienten und Effektivität der Schirmung,
- Magnetfeldberechnung und -optimierung von HF-Spulen,

**Ž x3d**

- 3D-Visualisierung, Drehung, Beleuchtung, Blickwinkel, Schnitt,

**Ž xconvert**

- Datenkonvertierung unterschiedlicher Formate (ASCII, Varian, Datenstrukturen von SIX, etc.).

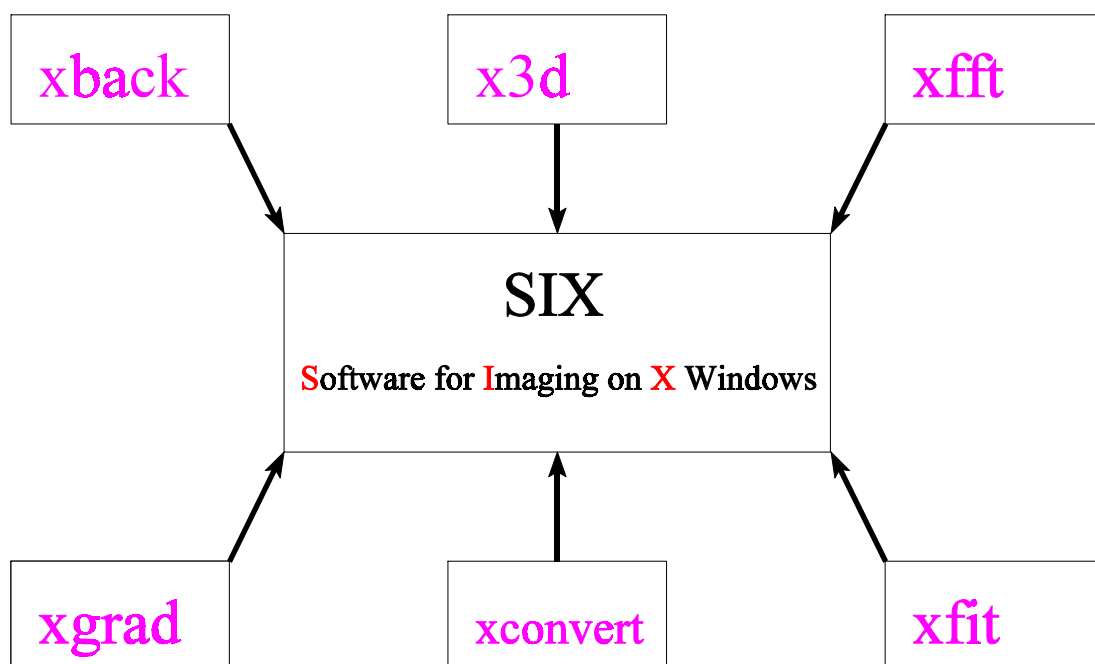


Abbildung 3.2.1: "Software for Imaging on X Windows" ( SIX )

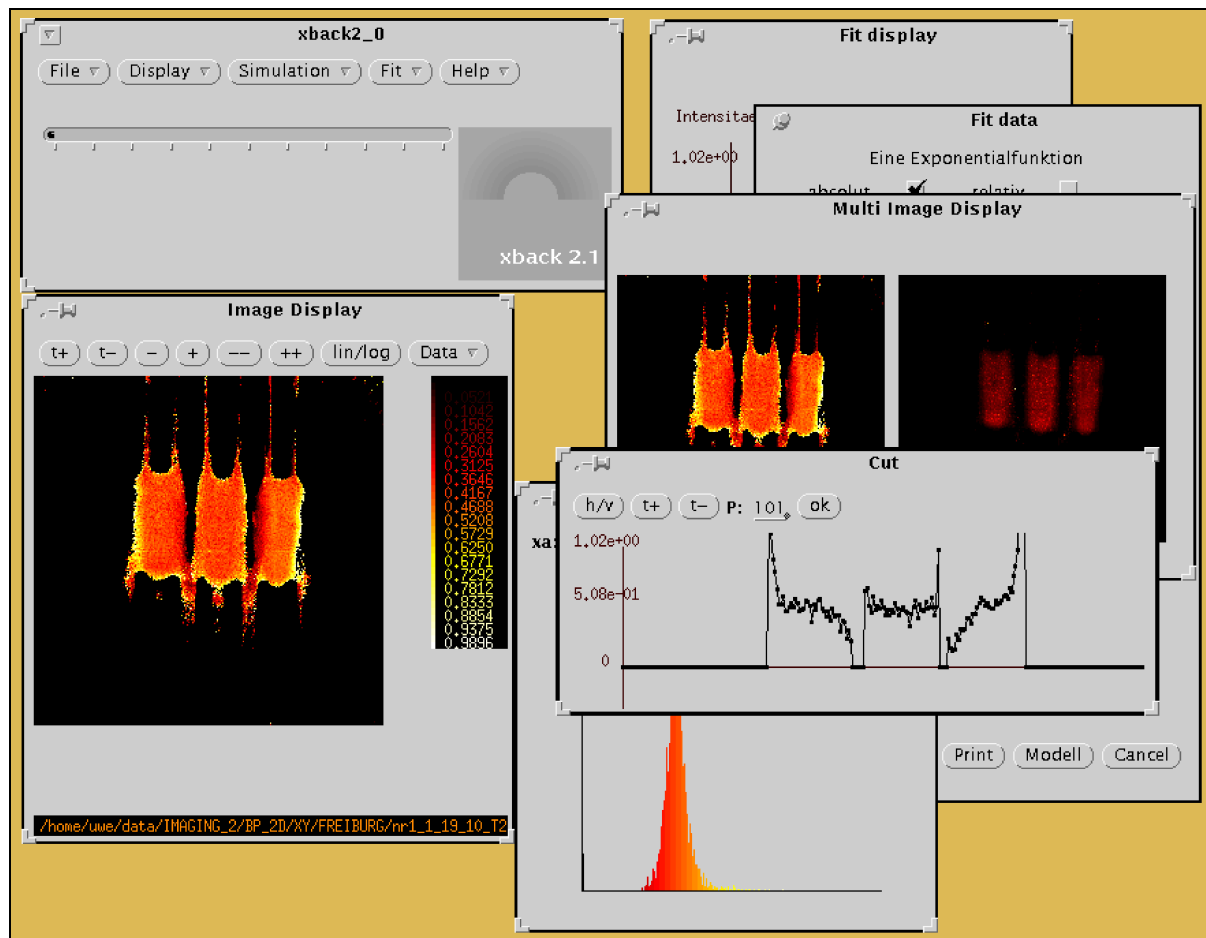


Abbildung 3.2.2: Aussehen und Funktionalität von SIX am Beispiel von *xback*

Abbildung 3.2.2 vermittelt einen Eindruck über das Aussehen der Komponenten von SIX am Beispiel von *xback*. Anhang A1 zeigt die übrigen Programmteile von SIX.

### 3.3. Fourier-Transformation (*xfft*)

Der Programmteil *xfft* beinhaltet neben reeller und komplexer Fouriertransformation (1D, 2D, ausbaubar auf nD) eine Vielzahl weiterer Routinen zur Datenmanipulation, die über die Möglichkeiten zur Aufbereitung von Bildgebungsdaten, welche die VNMR-Software bietet, zum Teil weit hinaus gehen.

Der verwendete Kern zur schnellen Fouriertransformation wurde freundlicherweise von Prof. H. Schneider als PASCAL-Code zur Verfügung gestellt [Sch1]. Es handelt sich dabei um einen modifizierten COOLEY-TUCKEY-Algorithmus, der aufgrund der Reduktion der notwendigen Anzahl von Multiplikationen rechenzeitsparend ist. Auf einer Workstation Sun Ultra 1 mit 200MHz ist es möglich, die Fouriertransformation von 1k x 1k Daten (4Byte float) inclusive Laden und Abspeichern über Ethernet mittels NFS innerhalb von 5sec. durchzuführen.

Der Kern der Fouriertransformation findet weiterhin bei der Überführung von "Backprojection"-Daten in einen (quasi-) Zeitraum mittels Hartley-Transformation Verwendung. Im Anschluß kann nach Auswahl eines geeigneten Filters (siehe Abschnitt 3.4.) eine Filterung des Signals mit anschließender Rücktransformation in den Frequenzraum durchgeführt werden. Das Prinzip der Hartley-Transformation ist im Anhang A2 näher erläutert.

Eine gewöhnliche Faltung/Entfaltung von Signalen ist nach Fouriertransformation in Form einer Filterung generell möglich.

In *xfft* wurde eine lineare und konstante Phasenkorrektur implementiert, die unter geeigneten Bedingungen (schmale Linien oder kein Signal im Randbereich der Spektren (oft bei "Backprojection"-Profilen der Fall)) automatisch ablauffähig ist.

Eine Vielzahl von Anzeige-, Manipulations- und Simulationsmöglichkeiten rundet das Programm ab.

### 3.4. "Backprojection Reconstruction" ( *xback* )

#### 3.4.1. "Filtered Backprojection" [Sta1, Her1, Maj1]

Das Verfahren der Backprojection wurde erstmals durch Lauterbur [Lau1] 1973 in der NMR-Bildgebung angewandt. Dabei existiert eine Vielzahl von Algorithmen, die es ermöglichen, aus eindimensionalen Profilen, die unter Verwendung eines winkelabhängigen Gradienten

$$\vec{G}(r, \phi, \theta) = (G_x, G_y, G_z) = (G_r \cos \phi \cos \theta, G_r \sin \phi \cos \theta, G_r \sin \theta) \quad (3.4.1)$$

(mit  $0 \neq N < B$ ,  $0 \neq 2 < B/2$  und  $g_r = \text{const.}$ ) aufgenommen wurden, ein möglichst artefaktfreies Bild (3D oder 2D, wenn  $2 = 0$  während der Messung) zu erzeugen. Die Profilerzeugung für  $0 \neq N < 2B$  und  $0 \neq 2 < B$  unter anschließender Anwendung leicht modifizierter Algorithmen zur Bilderzeugung ist möglich, aber für die Eindeutigkeit der Objekte nicht notwendig. Es sei an dieser Stelle vermerkt, daß für die Durchführung einer Backprojection im Vergleich mit einer 2D- oder 3D-"Fast Fourier Transformation" ein erheblicher Berechnungsaufwand notwendig ist.

Generell ist eine Unterscheidung zwischen "direkten" und "iterativen" Verfahren möglich. Im folgenden sollen zunächst direkte Verfahren erläutert werden. Zu beachten ist, daß die eigentliche "Backprojection" nur einen Teil des Berechnungsaufwandes ausmacht. Es sind in der Regel weitere Transformationen und Datenmanipulationen dem eigentlichen Rekonstruktionskern vor- bzw. nachgeschaltet.

Tabelle 3.4.1 stellt gebräuchliche direkte 2D-Rekonstruktionsverfahren zusammen.

Index	Layergram	Rho-Filtered Layergram	Filtered PR	Convolved PR	Direct Filtered PR	Direct MCP Filtered PR
Daten	<i>Signal <math>s(t)</math></i>	<i>Signal <math>s(t)</math></i>	<i>Signal <math>s(t)</math></i>	<i>Signal <math>s(t)</math></i>	<i>Signal <math>s(t)</math></i>	<i>Signal <math>s(t)</math></i>
Algorithmus	<i>FFT</i>	<i>FFT</i>	<i>FFT</i>	<i>FFT</i>	<i>Filter: <math>*h(t)</math></i>	MCP
Daten	<i>Profil <math>S(T)</math></i>	<i>Profil <math>S(T)</math></i>	<i>Profil <math>S(T)</math></i>	<i>Profil <math>S(T)</math></i>	<i>gefiltertes Profil <math>S(T)</math></i>	Betrag MCP{ $s(t)$ }
Algorithmus	MC	MC	MC	MC	<i>FFT</i>	Filter: $*h(t)$
Daten	Profil MC{ $S(T)$ }	Profil MC{ $S(T)$ }	Profil MC{ $S(T)$ }	Profil MC{ $S(T)$ }	<i>gefiltertes Profil FT{<math>S(T)</math>}</i>	gefiltertes Signal
Algorithmus	2DBP	2DBP	HT	Faltung	MCP	FFT
Daten	"blurred" Bild	"blurred" Bild	ungefiltertes "HT-Profil"	gefiltertes Profil	gefiltertes Profil	gefiltertes Profil
Algorithmus		2D Faltung	Filter: $*h(t)$	2DBP	2DBP	2DBP
Daten		korrektes Bild	gefiltertes "HT-Profil"	korrektes Bild	korrektes Bild	korrektes Bild
Algorithmus			inverse HT			
Daten			Betrag gefiltertes Profil			
Algorithmus			2DBP			
Daten			korrektes Bild			

Tabelle 3.4.1: Möglichkeiten der "Projection Reconstruction"

Erklärung der verwendeten Abkürzungen:

PR	Projection Reconstruction
FFT	Fast Fourier Transformation
MC	Magnitude Calculation
MCP	phasensensitive Betragsbildung
2DBP	2D Backprojection
HT	Hartley Transformation

Kursiv dargestellte Größen bzw. Verfahren sind bezogen auf komplexe Daten.

In der Praxis wurde der Methode "Filtered PR" meist der Vorrang gegenüber den anderen Methoden gewährt. Gründe hierfür waren Bildgenauigkeit und notwendige Rechenzeit. Die Verfahren "Direct Filtered PR" und "Direct MCP Filtered PR" führen im Fall von zeitlich verschobenen NMR-Signalen (Echo-Maximum nicht in der Mitte der Zeitachse) zu fehlerbehafteten Ergebnissen. Die Verfahren lassen sich also nur bei exaktem *Timing* der Messung und richtiger Phasenlage der Signale anwenden, was in der Praxis oftmals nicht realisierbar ist.

Als Filterfunktion  $h(t)$  zur Filterung der ungefilterten HT-Profile bieten sich mehrere Funktionen an, die alle eine Gemeinsamkeit aufweisen: Der Wert des Filters am Echomaximum (der HT-Profile) ist Null.

Abbildung 3.4.1 vermittelt einen Eindruck über die Graphen möglicher Filterfunktionen  $h(t)$ .

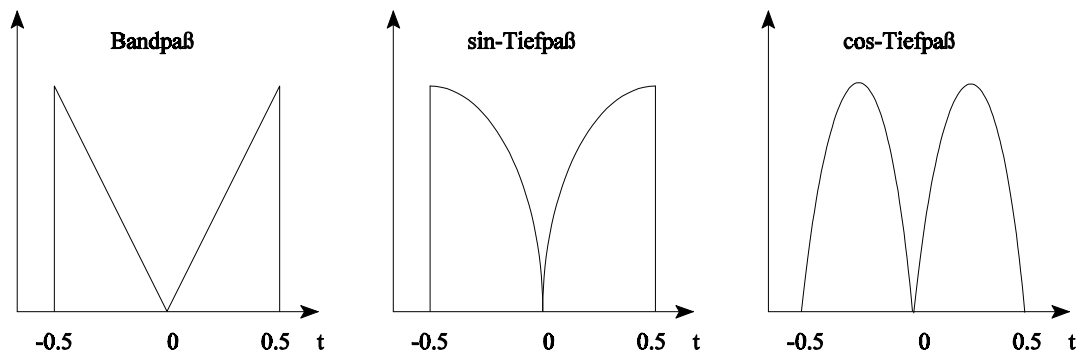


Abbildung 3.4.1: Typische Filterfunktionen  $h(t)$  zur Filterung von HT-Profilen

Eine Wertung der Filter erfolgt im Abschnitt 3.4.4.

Die in Tabelle 3.4.1 aufgeführte Operation 2DBP, der eigentliche Projektionskern der Algorithmen, beinhaltet die Rückprojektion von eindimensionalen Profilen auf eine kartesische Bildmatrix. Da die Projektionen in Polar- (bzw. Kugel-) Koordinaten vorliegen, beinhaltet die Projektion eine Koordinatentransformation. Die Position des Bildelementes  $P(x, y)$  auf der Projektionsgeraden unter einem Winkel  $\theta$  stimmt in der Regel nicht mit der Position eines diskreten Stützpunktes (Meßwert!) im Profil überein (Abbildung 3.4.2). Deshalb muß zwischen den einzelnen Stützpunkten interpoliert werden. In der Praxis wird der linearen Interpolation gegenüber den Methoden "Nearest Neighbour" und Lagrange Interpolation aufgrund von Bildgenauigkeit und Rechenzeit der Vorzug gegeben.

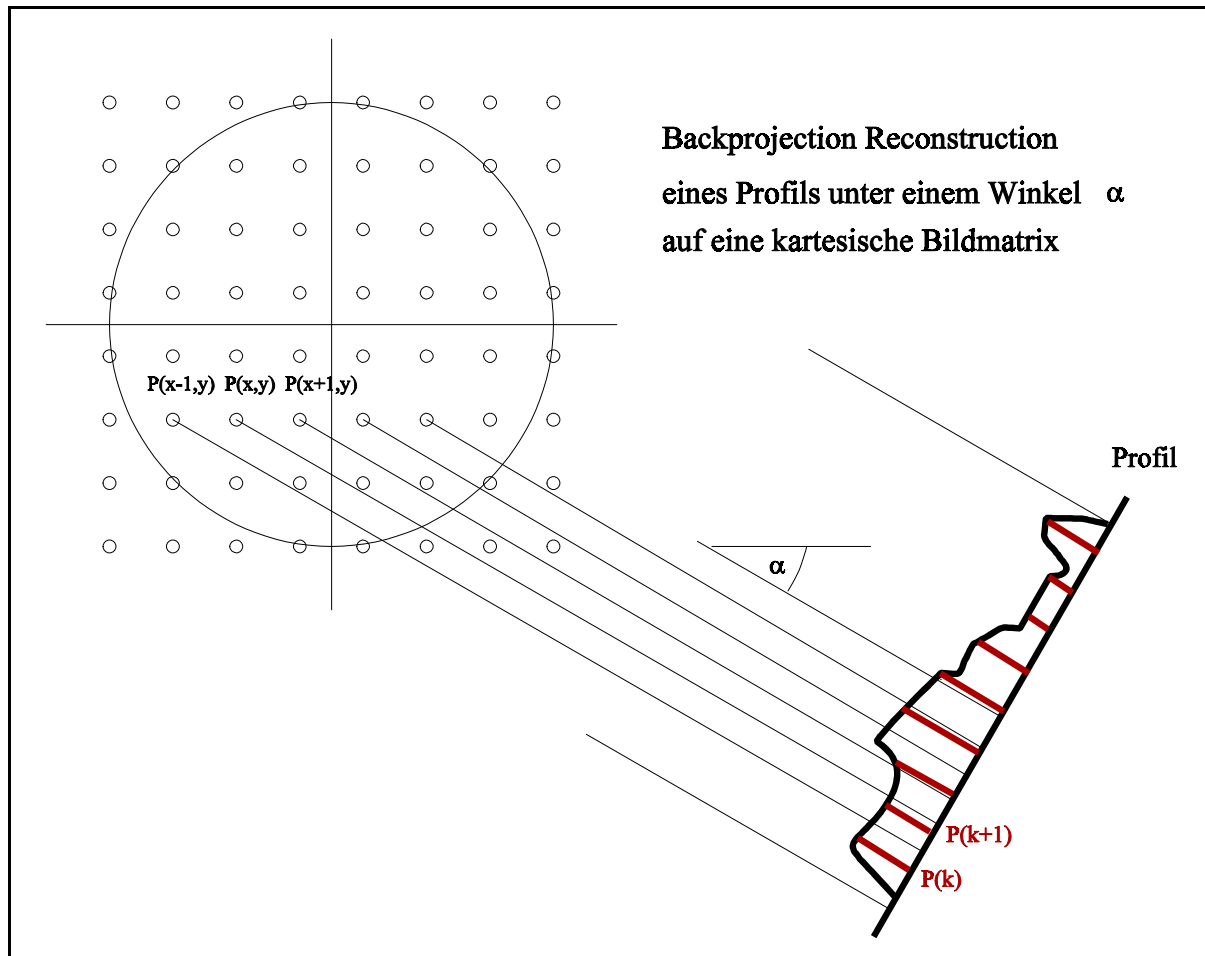


Abbildung 3.4.2: Rückprojektion der Daten eines Profils unter dem Winkel " auf eine kartesische Bildmatrix

### 3.4.2. Iterative Rekonstruktion

Im Prinzip läßt sich die Bildrekonstruktion mittels Backprojection als die Lösung des inhomogenen linearen Gleichungssystems

$$\overline{A} \vec{x} = \vec{b} \tag{3.4.2}$$

formulieren.

Aber bereits im einfachsten Fall (bestehend aus 4 gesuchten Bildintensitäten und 2 gemessenen Profilen) wird für den speziellen Fall



$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|c|}
 \hline
 x_{11} & x_{12} \\
 \hline
 x_{21} & x_{22} \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} b_4 \\ b_3 \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{c} \frown \quad \frown \\ b_1 \quad b_2 \end{array}
 \end{array}
 \quad
 \begin{pmatrix}
 1 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 1 & 0 & 1 \\
 0 & 0 & 1 & 1 \\
 1 & 1 & 0 & 0
 \end{pmatrix}
 *
 \begin{pmatrix}
 x_{11} \\
 x_{12} \\
 x_{21} \\
 x_{22}
 \end{pmatrix}
 =
 \begin{pmatrix}
 b_1 \\
 b_2 \\
 b_3 \\
 b_4
 \end{pmatrix}$$

die Determinante von  $\overline{\overline{A}}$  gleich Null. Das Gleichungssystem ist folglich nicht lösbar.

Eine Alternative zur exakten Lösung des Gleichungssystems und zu der im vorangegangenen Abschnitt 3.4.1 vorgestellten Methode der "filtered Backprojection" stellt die iterative Lösung eines linearen Gleichungssystems dar. Dabei wird im Prinzip der Prozeß der Datenaufnahme simuliert, indem eine angenommene Spindichteverteilung so lange verändert wird, bis die konstruierten Profile mit den gemessenen möglichst gut übereinstimmen.

Anstelle von des Gleichungssystems 3.4.2 wird nun

$$\vec{x}^{(q)} = \overline{\overline{M}} \vec{x}^{(q-1)} + \vec{c} \tag{3.4.3}$$

iterativ gelöst.

Der Lösungsablauf besteht aus folgenden Schritten:

- (1) Start-Image vorgeben (z.B. alle Punkte des Bildes haben Intensität Null)
- (2) Analyse der Abweichung der berechneten Profile zu den gemessenen Profilen sowie anschließende Variation der Bildpunktintensität gemäß:

$$x_{nm}^{(q)} = x_{nm}^{(q-1)} + \frac{\Delta w}{N} \tag{3.4.4}$$

- mit:
- $x_{nm}^{(q)}$  = Intensität des Bildpunkte (n,m)
  - $w$  = Summe der Bildpunktwerte senkrecht zum Profilwert MINUS Profilwert (gemessen)
  - $N$  = Zahl der möglichen  $x_{nm}$

- (3) Variation der  $x_{\text{nm}}$  bei Minimierung der Summe der absoluten Abweichungen (zwischen gemessenen und berechneten Profilwerten)

In der folgenden Abbildung wird der relative Profilfehler (Summe der absoluten Abweichungen im Verhältnis zur Gesamtsumme aller Profilwerte) in Abhängigkeit von der Zahl der durchgeführten Iterationsschritte dargestellt. Basis für diese Berechnungen waren die MC-Profile (incl. 1% Rauschen) des in Abschnitt 3.4.4 vorgestellten simulierten Spindichtebildes.

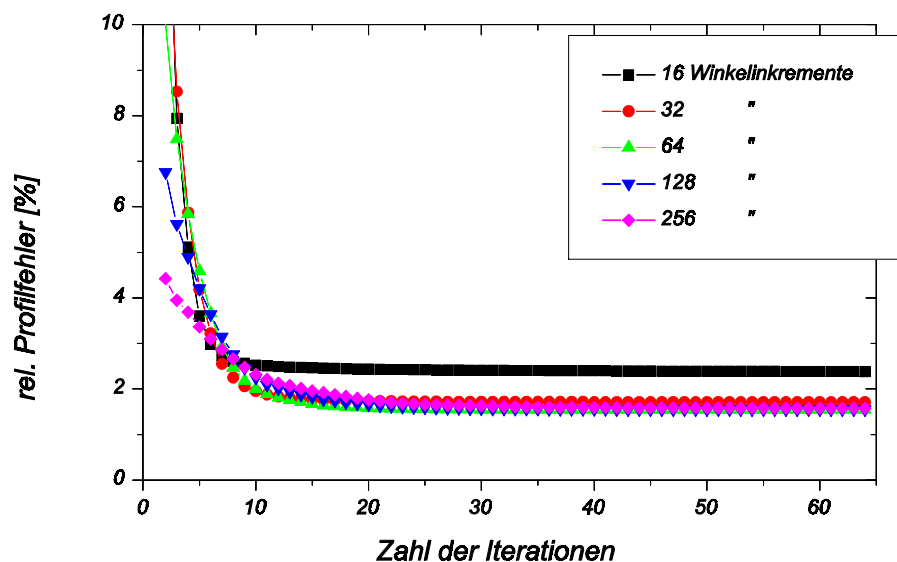


Abb. 3.4.3: Relativer Profilfehler (Summe aller absoluten Abweichungen)  $w$  im Verhältnis zur Gesamtsumme aller Profilwerte) in Abhängigkeit der Zahl der Iterationen

Unabhängig von der Zahl der zur Rekonstruktion zur Verfügung stehenden MC-Profile (Winkelinkremente) reichen bei Verwendung des oben erläuterten Lösungsablaufes zur iterativen Lösung des Gleichungssystems 3.4.3 ca. 20 Iterationen für eine ausreichende Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Profilen aus. Diese Aussage läßt sich anhand der rekonstruierten Spindichtebilder belegen.

Wichtig ist folgender Hinweis: Wird bei der iterativen Rekonstruktion auf eine Bildglättung (Faltung mit Linienform des 1D-NMR-Signals) verzichtet, so ist bei verrauschten Daten (Meßdaten) trotz Verringerung der relativen Profilabweichung eine Erhöhung des Artefakt- und Rauschlevels der Bilder möglich. In der Praxis erfolgte stets eine derartige Glättung.

3.4.3. "Fourier Reconstruction" [Ern1]

Eine Alternative zur "filtered Backprojection Reconstruction" stellt die "Fourier Reconstruction"-Technik dar. Dabei erfolgt die Datenaufnahme analog zu der für die "filtered BP". Die eindimensionalen "Backprojection"-Profile werden durch inverse FT zunächst wieder in die Zeitdomäne überführt. Anschließend interpoliert man die Daten (Real- und Imaginärteil) derart, daß man den Punkten eines zugrundeliegenden kartesischen Koordinatensystems Werte der naheliegenden Profilstützpunkte zuweist. Eine 2DFT liefert das gewünschte, intensitätskorrekte Bild. Abbildung 3.4.4 zeigt das Prinzip der "Fourier Reconstruction".

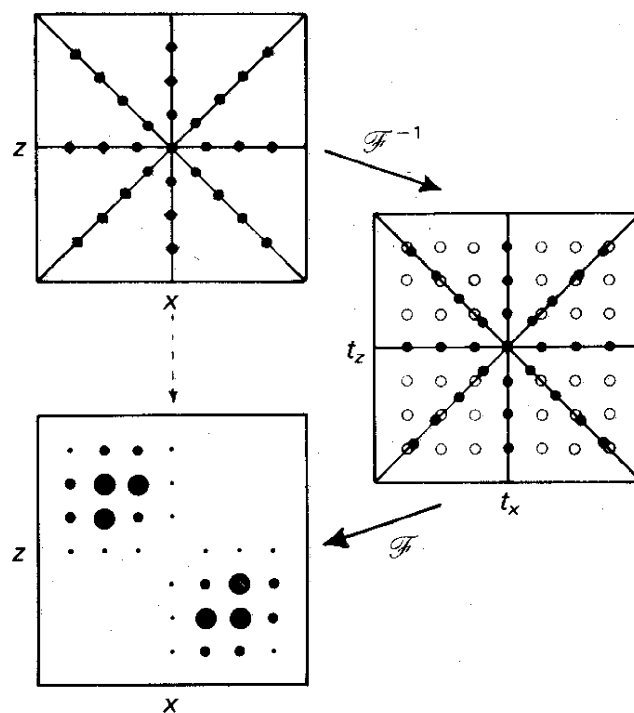


Abb. 3.4.4 : Prinzip der "Fourier Reconstruction"

Durch Veränderung des "Sampling-Intervalls" für jede Gradientenrichtung, so daß möglichst viele der aufgenommenen Punkte (Zeit-Domäne) ohne Interpolation auf den Achsen des kartesischen Koordinatensystems liegen, läßt sich die Bildqualität bei gleichzeitiger Reduzierung des Rechenaufwandes steigern [Gra1]. Diese Technik wurde für den Vergleich der Rekonstruktionsalgorithmen im folgenden Abschnitt dieser Arbeit nicht eingesetzt.

### 3.4.4. Vergleich und Wertung der Rekonstruktionsalgorithmen

Der Vergleich der in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Methoden zur Bildrekonstruktion auf Bildgenauigkeit, Artefakt- und Rauschlevel sowie notwendige Rechenzeit erfolgte an simulierten Daten. Abbildung 3.4.5 zeigt das simulierte Spindichtebild sowie eine signifikante "Cross Section".

Die verwendeten Objekte sollten möglichst schwierig zu rekonstruieren sein und wurden nach folgenden Kriterien ausgewählt:

- feine Details,
- scharfe Ecken und Kanten,
- Unsymmetrie bezüglich Bildmitte,
- Leerräume innerhalb der Objekte (z.T. unsymmetrisch).

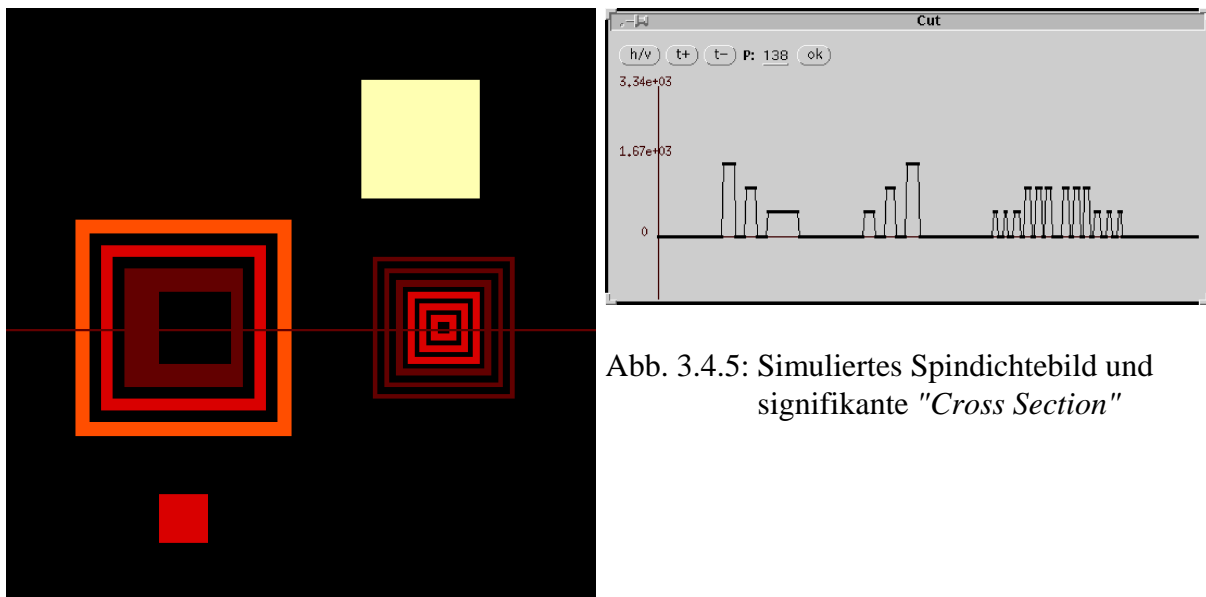


Abb. 3.4.5: Simuliertes Spindichtebild und signifikante "Cross Section"

Für die Wertung der Methoden wurden von dem in Abbildung 3.4.5 dargestellten Spindichtebild MC-Profile erzeugt und mit einem Rauschanteil von 1% überlagert. Anschließend erfolgten die bereits erläuterten Datenmanipulationen (Transformationen, Filterungen, Interpolationen, etc.) sowie die eigentliche Bilderzeugung.

In der nachfolgenden Tabelle sind Spindichtebilder gegenübergestellt, die durch unterschiedliche Rekonstruktionsalgorithmen (angewendet auf simulierte BP-Profile, 256 Winkelinkremente) erzeugt wurden.

Verglichen werden:

- "*filtered Backprojection Reconstruction*" mit Bandpaß-Filter und linearer Interpolation,
- iterative Rekonstruktion inkl. Glättung der Bilder (entspricht einer Faltung der Bildpunktintensitäten mit Linienform des 1D-NMR-Signals),
- "*Fourier Reconstruction*" mit linearer Interpolation zwischen 4 Nachbarwerten.

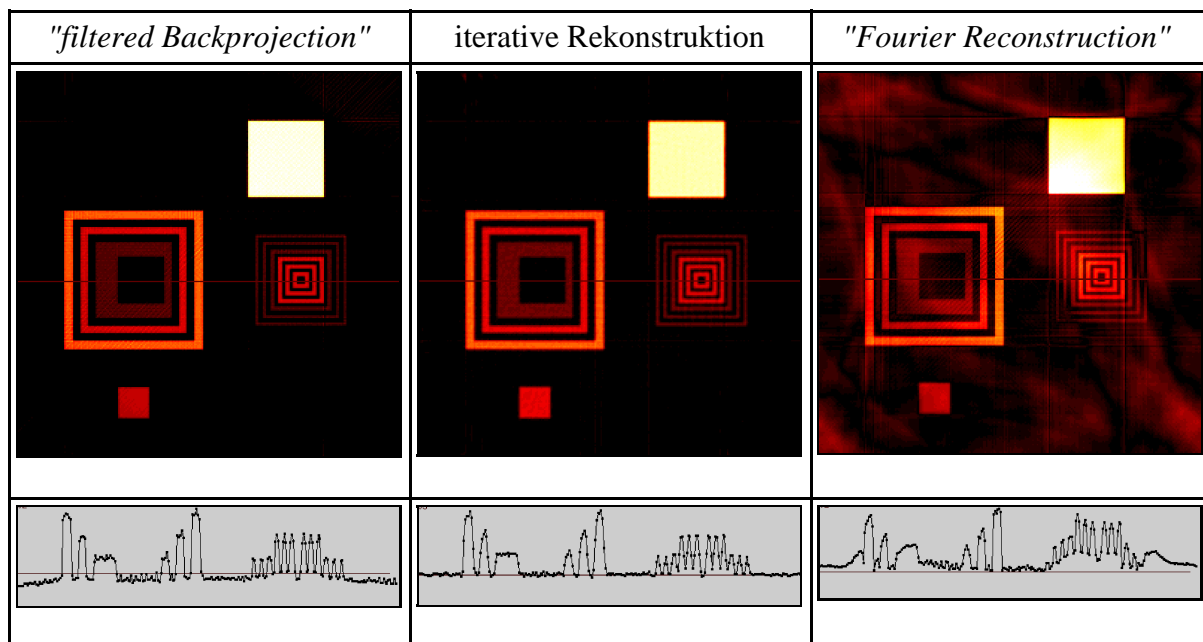


Tabelle 3.4.2 : Vergleich verschiedener Rekonstruktionsalgorithmen für simulierte BP-Profile

Offensichtlich ist die Qualität der Bilder, die mittels "*filtered Backprojection*" bzw. iterativer Rekonstruktion berechnet werden, besser als die mittels "*Fourier Reconstruction*" erzeugter Bilder.

Für eine genauere Analyse erfolgte ein quantitativer Vergleich der berechneten Spindichtebilder mit dem Originalbild. Nach einer Normierung der Bilder wurde die Größe des relativen Bildfehlers berechnet (Summe der absoluten Differenzen für alle Bildpunkte zwischen Originalbild und berechnetem Bild im Verhältnis zur Gesamtintensität des Originalbildes). Der für den Fall der "*filtered BP*" auffällige Basislinienfehler (negative Intensitäten), der unabhängig vom gewählten BP-Filter auftritt, erfuhr Berücksichtigung im Fall des quantitativen Vergleichs der Bilder.

Die in der Legende der folgenden Abbildung 3.4.6 verwendeten Abkürzungen entsprechen:

ireco64	iterative Rekonstruktion mit 64 Iterationsschritten
band	" <i>filtered Backprojection</i> " mit Bandpaß-Filter
cost	" <i>filtered Backprojection</i> " mit cos-Tiefpaß-Filter
sint	" <i>filtered Backprojection</i> " mit sin-Tiefpaß-Filter
freco.nn	" <i>Fourier Reconstruction</i> " mit Interpolation "N. Neighbour"
freco.li	" <i>Fourier Reconstruction</i> " mit linearer Interpolation

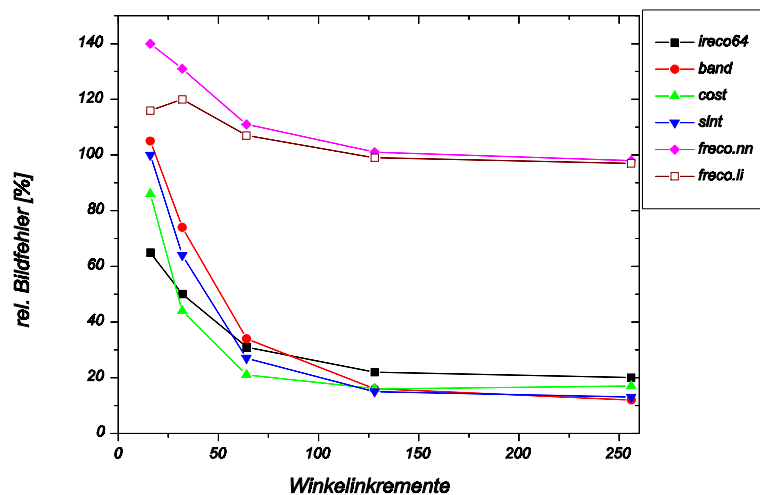


Abb. 3.4.6: Relativer Bildfehler in Abhängigkeit der Zahl der Winkelinkremente und der verwendeten Rekonstruktionsmethode

Abbildung 3.4.6 verdeutlicht nochmals die verhältnismäßig schlechte Qualität der Bilder, die mittels "*Fourier Reconstruction*" erzeugt wurden. Diese Methode, die weiterhin durch die notwendige Interpolation der zylindersymmetrisch aufgenommenen Daten auf eine kartesische Matrix einen relativ hohen Rechenaufwand mit sich bringt, ist für den Einsatz in der Praxis nicht geeignet. Die Unterschiede in der Bildqualität bei Verwendung der übrigen Methoden fallen relativ gering aus. Iterative Methoden scheinen für eine geringe Anzahl aufgenommener Winkelinkremente Vorteile zu besitzen. Die notwendige Berechnungszeit bei iterativen Methoden muß jedoch negativ bewertet werden. Beim Vergleich der verwendeten Filterfunktionen zur Filterung der HT-Profile hat der cos-Tiefpaß-Filter für eine geringe Zahl an Winkelinkrementen Vorteile. Diesem Filter ist auch für stärker verrauschte Signale aufgrund seiner Form der Vorzug zu geben.

### 3.5. Nichtlineare Regression (*xfit*)

Der Programmteil zur nichtlinearen Regression (*xfit*) kann innerhalb von *SIX* auf die längste Vergangenheit verweisen. Das Programm, ursprünglich von Prof. H. Schneider auf einem MC-80 entwickelt [Sch1] und später von *DOS* nach *MS-Windows* portiert, wurde auf der *X-Windows*-Oberfläche etabliert, grundlegend überarbeitet und erweitert. Mittlerweile beinhaltet es eine Reihe von Routinen für Experimente, die eine problemspezifische Handhabung der Daten verlangten:

- "*user defined fit function*",
- Wichtung der Eingangsdaten,
- "*multi data fit*" ... sequentielle Anpassung mehrerer Datensätze unter variabler Fixierung bestimmter Fitparameter,
- Anpassung der Datenschnittstelle an übliche Formate (*VNMR*, *ASCII*, etc.),
- Definition und Verwendung von Parametergrenzen,
- Spektrenzerlegung.

Im Kern des Programms werden nach Linearisierung durch Nutzung der jeweils ersten Glieder einer mehrdimensionalen TAYLOR-Entwicklung und numerischer Berechnung von Differenzenquotienten anstelle von Differentialquotienten sowie Lösung des linearen Gleichungssystems nach GAUSS-JORDAN die Korrekturen für die gewählten Parameter berechnet und anschließend nach einer möglichen Dämpfung verwendet.

*xfit* beinhaltet desweiteren Routinen zur Datenkonvertierung und zur linearen Regression. Dieser Programmteil ist als vorangeschickter Rechenschritt zur Stabilisierung der Fit-Prozedur von Vorteil, wenn sich bestimmte Teile der Meßkurve nach einer linearen Regression vom Datensatz abziehen lassen.

Da eine anwenderkontrollierte Regression im Fall von Bilddaten aufgrund der Vielzahl der Bildpunkte wenig Sinn macht, wird *xfit* nur für integrale Daten verwendet. Zur orts aufgelösten Parameterbestimmung bei "*Material Properties Imaging*" wurde der vereinfachte Regressionskern in *xback* implementiert. Nach der anwenderkontrollierten Bestimmung von Startparametern für einen ausgewählten Bildpunkt werden alle Bildpunkte automatisch mit angeglicherer Dämpfung angepaßt. Anschließend erfolgt die Sicherung relevanter Fitparameter in einer "bpf-Datei" ("*backprojection file*" ... internes Datenformat von *xback* zur Abspeicherung von Bilddaten), was zum einen ein Zurückladen der entsprechenden "*Material Property Images*" und zum anderen einen Vergleich der angepaßten mit den gemessenen Daten ermöglicht.

### 3.6. Gradientendesign, HF-Spulen-Design (*xgrad*)

[Ada1, Ber1, Cha1, Cro1, Ede1, Mah1, Roe1, Sch2, Sch3, Tur1, Tur2]

#### 3.6.1. Superpositionsprinzip und verallgemeinertes Gradientenverfahren zur Berechnung und Optimierung von Gradientensystemen

Komplexe Gradientengeometrien, wie sie insbesondere für transversale Gradienten in supraleitenden Magneten Anwendung finden, lassen in der Regel keine analytische Magnetfeldberechnung zu. Durch die enormen Entwicklungen auf dem Gebiet der Rechenleistung moderner Computersysteme ist es mittlerweile vertretbar, beliebige stromdurchflossene Geometrien numerisch zu behandeln. Dazu wird die Geometrie in kurze Geradenstücke zerlegt. Anschließend berechnet man für jedes dieser Geradenstücke die Magnetfeldkomponenten gemäß dem Bio-Savart-Gesetz:

$$d\vec{B} = \mu_0 I \frac{d\vec{s}x\vec{r}}{(4\pi r^3)} \quad (3.6.1)$$

für einen Satz von Volumenelementen. Die Zahl und somit die Länge dieser Stücke ist nur durch die Rechenleistung und die zur Verfügung stehende Zeit bestimmt. Betrachtet man einen stromdurchflossenen Vollkreis, so zeigt sich bereits für wenige Segmente (<100) die rasche Konvergenz der Ergebnisse, bezogen auf den analytischen Wert bei der Berechnung des Magnetfeldes auf der Symmetrieachse.

Nach einer Superposition aller Magnetfeldbeiträge für jedes Volumenelement können Stärke und Homogenitätswolumen des Gradienten berechnet werden. Somit stellt die Berechnung aller Magnetfeldkomponenten, die durch eine beliebige, unendlich dünne stromdurchflossene Geometrie erzeugt wird, kein Problem dar. Problematischer gestaltet sich allerdings die Suche nach einer "optimalen" Geometrie. Jede Positionsveränderung eines Kurvensegmentes bewirkt eine Veränderung des Magnetfeldes innerhalb und außerhalb der Spulenordnung.

Zur Lösung dieses Problems wurde eine nochmalige Anwendung einer Superposition mit anschließendem verallgemeinerten Gradientenverfahren angewandt.



Das Programm *xgrad* ist deshalb aus folgenden Teilprogrammen aufgebaut:

- Ž Berechnung und Speicherung der Magnetfeldkomponenten für eine Vielzahl von Schnitten durch das Gradientensystem (z-Richtung) und eine Vielzahl von Punkten innerhalb der Schnittflächen für mögliche Teilgeometrien (z-Gradienten: stromdurchflossene Vollkreise mit unterschiedlicher Position bezüglich der Mitte des Systems) unter Verwendung von Symmetrieüberlegungen (z-Gradienten: nur radiale Berechnung der Magnetfeldkomponenten),
- Ž Laden der vorausberechneten Magnetfelddaten (sofern es die Datenmenge zuläßt) bzw. Laden einer Textdatei, die Informationen über die Position der einzelnen Magnetfelddaten innerhalb der Binärdatei enthält,
- Ž Superposition der Daten der einzelnen Teilgeometrien entsprechend der Startvorgaben (z.B. Startposition des Vollkreises bezogen auf die Mitte des Gradientensystems), Berechnung von Optimierungskriterien:
  - Stärke des Gradienten in der Mitte des Systems,
  - "Homogenitätsvolumen" ... Volumen innerhalb des Systems, wobei der Magnetfeldgradient nur um einen vorgegebenen Prozentsatz eines Wertes abweichen darf,
  - "Schirmungsvolumen" ... Volumen außerhalb des Systems, wobei der Betrag des Magnetfeldes bzw. einer Komponente einen vorgegebenen Prozentsatz eines Wertes nicht überschreiten darf,
  - Produkte der genannten Kriterien, etc.
- Ž Variation der Geometrieparameter nach einem verallgemeinerten Gradientenverfahren und Neuberechnung der Optimierungskriterien,
- Ž Visualisierung der Magnetfeldkomponenten und Gradienten nach Neuberechnung (für alle Voxel innerhalb und außerhalb des Gradientensystems),
- Ž Gradientenberechnung beliebiger nichtsymmetrischer Spulengeometrien nach Einlesen von Koordinatentabellen.

Zu vermerken ist an dieser Stelle, daß generell auf die Optimierung von Zuleitungen und Verbindungsleitungen verzichtet wurde. Diese Vorgehensweise ist legitim, weil durch geeignete Wahl der Hin- und Rückführung der Effekt dieser zusätzlichen Leitungen sehr gut kompensiert werden kann.

## 3.6.2. Gradient in z-Richtung

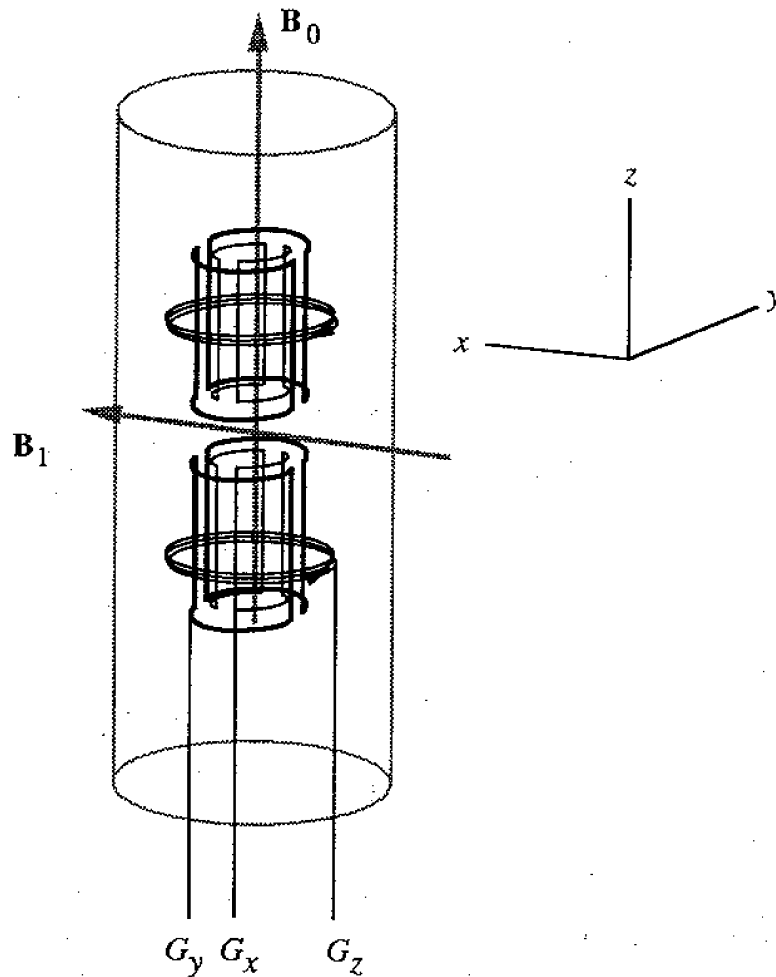


Abb. 3.6.1: Prinzipieller Aufbau eines ungeschirmten Gradientensystems (x,y,z)

Der Bau eines z-Gradienten gestaltet sich für den Fall von supraleitenden Magneten relativ einfach. Bereits ein *Maxwell-Spulen*-Paar der Geometrie in Abbildung 3.6.1 erzeugt einen z-Gradienten mit einem verhältnismäßig großen Homogenitätsvolumen.

Wird ein größerer Homogenitätsbereich oder eine aktive Schirmung des Gradienten gewünscht, ist es im Prinzip nur notwendig, die Spulenwindungen geeignet über einen größeren Bereich (z-Richtung) zu verteilen und das System mit einer ebenfalls verteilten Schirmungsgeometrie zu umfassen.

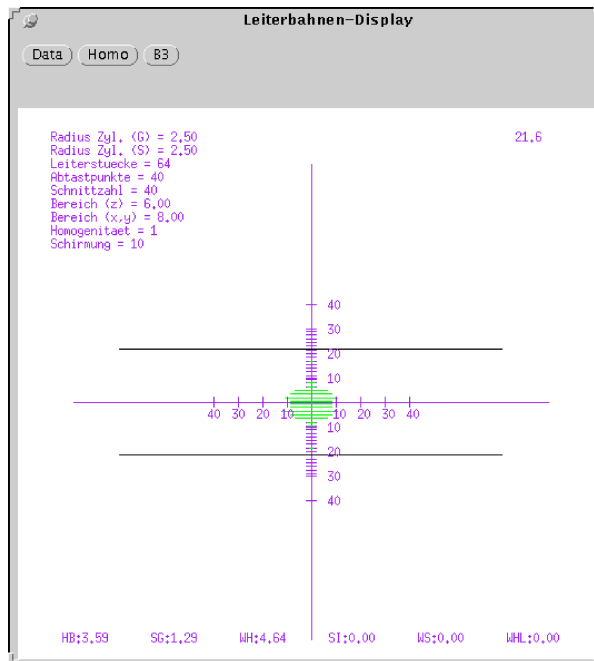


Abb. 3.6.2 : Homogenitätsbereich und optimale Geometrie eines "unverteilten" z-Gradienten

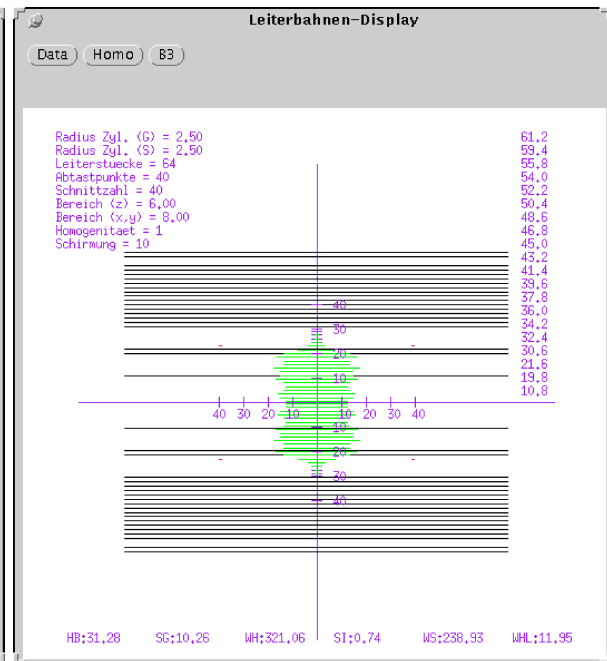


Abb. 3.6.3 : Effekt der Vergrößerung des Homogenitätsbereiches bei Verteilung der stromführenden Geometrie auf der Mantelfläche des Trägerzylinders

Abbildung 3.6.2 zeigt die optimierte Position eines z-Gradienten bestehend aus einem einfachen *Maxwell-Spulen*-Paar. Die schwarze Linie stellt die Drahtführung auf der Mantelfläche des Zylinders dar. Grün gezeichnet ist der radiale Homogenitätsbereich mit einer maximalen Abweichung von 1% vom Gradienten im Mittelpunkt des Systems. Das Gradientensystem in Abbildung 3.6.3 hat bei gleicher Windungszahl etwa das 10-fache Homogenitätsvolumen bei halbiertes Gradientenstärke. Als Randbedingung für das "verteilte" System galt weiterhin ein Verzicht auf Berührung der einzelnen Windungen; dieses Kriterium hat nur einen geringen Einfluß auf die erreichbaren Eigenschaften. Es ist allerdings von großer Bedeutung für die Lebensdauer des Systems (siehe Abschnitt 4.2.). Ist man bei der Optimierung an stärkeren Systemen verbunden mit verringertem Homogenitätsvolumen interessiert, so kann die Stärke mit einer höheren Wichtung in die Optimierung eingehen. Ebenso ist es möglich, auf Kosten der Gradientenstärke in Richtung eines größeren Homogenitätsvolumens zu optimieren.

### 3.6.3. Gradient in transversaler Richtung

Aus Abbildung 3.6.1 ist ebenfalls der prinzipielle Aufbau eines x- bzw. y-Gradienten zu entnehmen. In der Praxis ist eine Unterscheidung zwischen x- und y-Gradient nur dann notwendig, wenn man beim Bau des Systems in z-Richtung Platzrestriktionen unterlegen ist und somit eine einfache "Aufweitung" des inneren Gradienten in alle Raumrichtungen nicht möglich ist. Im Prinzip kann ein um  $90^\circ$  gedrehter und aufgeweiteter innerer Gradient (z.B. "x") als äußerer Gradient (z.B. "y") Verwendung finden. Wird ein transversaler Gradient mit einem größeren Homogenitätswolumen gewünscht, als ihn ein Doppel-Sattelspulen-Paar (Abbildung 3.6.1) erzeugen würde, muß man ebenfalls über eine "Verteilung" der Geometrie nachdenken. Allerdings existieren im Fall transversaler Gradienten deutlich mehr Freiheitsgrade (im Prinzip unendlich viele), die Form der geschlossenen Kurve auf der Zylinderoberfläche zu variieren. Diese Vielzahl und die damit entstehende Datenmenge ist bei Verwendung der in Abschnitt 3.6.1 dargestellten Superpositions- und Optimierungsvorgehensweise rechentechnisch kaum zu bewältigen. Man muß sich also bei der Wahl der Grundelemente des transversalen Gradienten auf relativ einfache Geometrien beschränken. Zur Wahl stehen in *xgrad*:

- Ellipsen auf der Zylinderoberfläche (3 Freiheitsgrade pro Ellipse: Position, 1. Halbachse, 2. Halbachse)
- Rechtecke auf der Zylinderoberfläche (3 Freiheitsgrade pro Rechteck, analog zu Ellipsen)

Der Mangel an Freiheitsgraden pro Element wird durch die Kombination mehrerer Elemente kompensiert. In Abschnitt 3.6.5. erfolgt ein Vergleich eines selbst optimierten transversalen Gradienten mit einem Gradienten aus einem US-Patent [Ede1].

Bei der Berechnung reicht es nun nicht mehr aus, nur radial Magnetfelddaten zu berechnen, weil eine derartige Symmetrie nicht vorliegt. Zur Reduzierung der Datenmenge wurden Magnetfelddaten ausschließlich derart berechnet, daß eine Gradienten- und Betragsbildung in  $0^\circ$  und in  $90^\circ$ - Richtung möglich ist. Bei einer Berechnung von jeweils 40 Punkten in x- bzw. y-Richtung in Verbindung mit 40 Schnitten in z-Richtung sowie der Variation aller Geometrieparameter (3 Freiheitsgrade) nach sinnvollen Kriterien (z.B. 2. Halbachse nicht größer als Position der Ellipse, bezogen auf den Mittelpunkt des Gradientensystems) fallen fast 1GByte Daten an.

Abbildung 3.6.4 zeigt das Ergebnis der Optimierung eines transversalen Gradienten, bestehend aus 10 geschlossenen Windungen pro Quadrant.

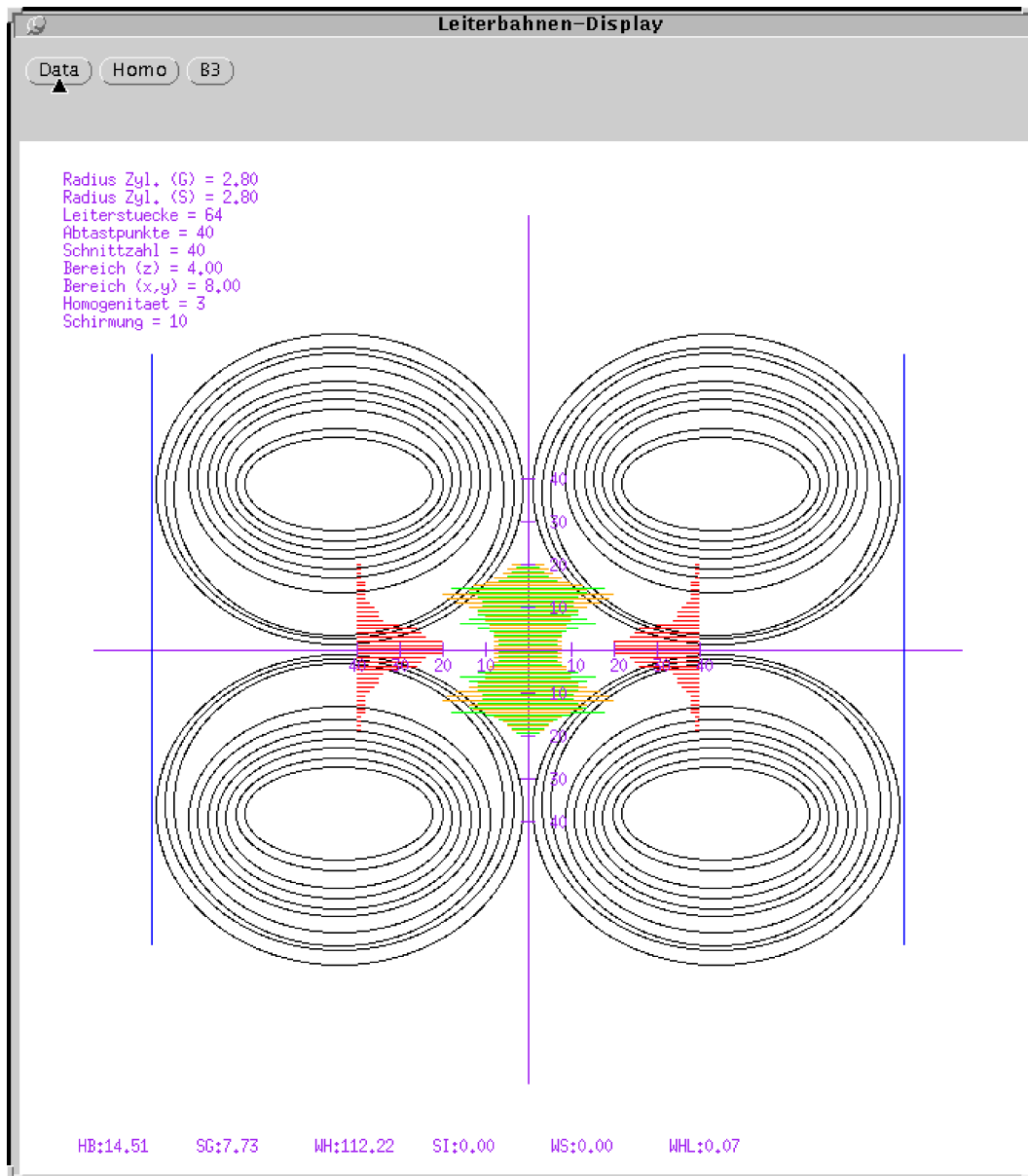


Abb. 3.6.4: Geometrie eines transversalen, ungeschirmten Gradienten (optimiert mit *xgrad*)

Bei der Optimierung transversaler Gradienten liest *xgrad* die Magnetfelddaten aus der Binärdatei unter Verwendung einer Textdatei mit Informationen über die Position der Daten in der Binärdatei. Da diese Vorgehensweise mit einem Geschwindigkeitsverlust verbunden ist, wurde ein "Software-Cache" implementiert, der für die Zwischenspeicherung oft benötigter Daten im Arbeitsspeicher sorgt.

### 3.6.4. Gradientensysteme mit aktiver Schirmung

Ungeschirmte Gradientensysteme erzeugen nicht nur (wie gewünscht) innerhalb der Geometrie zusätzliche magnetische Felder (Magnetfeldgradienten) sondern auch außerhalb. Dieser Effekt ist zu vernachlässigen, wenn es sich um Gradientensysteme kleiner Abmessungen gegenüber der Magnetbohrung bzw. anderer leitender Umhüllungen handelt, da die Stärke der Zusatzfelder in der Regel stark mit dem Radius abnimmt. Werden allerdings Gradientensysteme für große Probenvolumen gebaut und sollen Pulssequenzen mit häufigem (definierten) Ein- und Ausschalten der Gradienten angewendet werden, muß der Effekt der wechselseitigen Induktion von Strömen im leitenden Umgebungsmaterial und in den supraleitenden Spulen (*Shim*-Spulen) des Magneten beachtet werden. Eine Justierung der "*Pre-emphasis*" zur Kompensation des Einschwingvorgangs des Gradientensystems nach Ein- bzw. Ausschaltung ermöglicht hierbei oft nur eine ungenügende Verbesserung. Die Lösung des Problems besteht in der weitgehenden Vermeidung derartiger Kopplungen und somit in einer aktiven Schirmung der Gradienten durch zusätzliche Spulen außerhalb des gradientenerzeugenden Systems. Als Optimierungskriterien kommt zu den Eigenschaften "Homogenitätswolumen" und Stärke des Gradienten das "Schirmungsvolumen" (Volumen außerhalb des Gradienten, in dem der Betrag der erzeugten magnetischen Zusatzfelder kleiner als ein festgesetzter Grenzwert ist) hinzu. Im allgemeinen wurde während der Geometrieoptimierung durch den Algorithmus versucht, das zahlenmäßige Produkt der Kriterien zu maximieren. Eine Wichtung der Kriterien ist möglich und für spezielle Anwendungen sinnvoll (z.B.: bessere Schirmung auf Kosten der Gradientenstärke für die Bildgebung an biologischen Objekten mit relativ schmalen NMR-Linien).

Abbildung 3.6.5 zeigt die Geometrie eines optimierten, geschirmten z-Gradienten, der später gebaut und eingesetzt wurde (siehe auch Abschnitt 4). Die schwarzen und violetten Linien zeigen die Lagen der Windungen auf der aufgefalteten Mantelfläche (!) des Zylinders für Gradient und Schirmung. Die grünen und roten Linien zeigen radial (!) Homogenitäts- und Schirmungsbereich mit einer jeweiligen zulässigen Abweichung von maximal 1% des Wertes im Mittelpunkt des Gradientensystems. Es ergibt sich somit ein Homogenitätswolumen mit einem Durchmesser von ca. 30 mm bei einer Höhe von ca. 30 mm. Außerhalb eines Durchmessers von ca. 80 mm werden nur noch sehr schwache Zusatzfelder erzeugt.

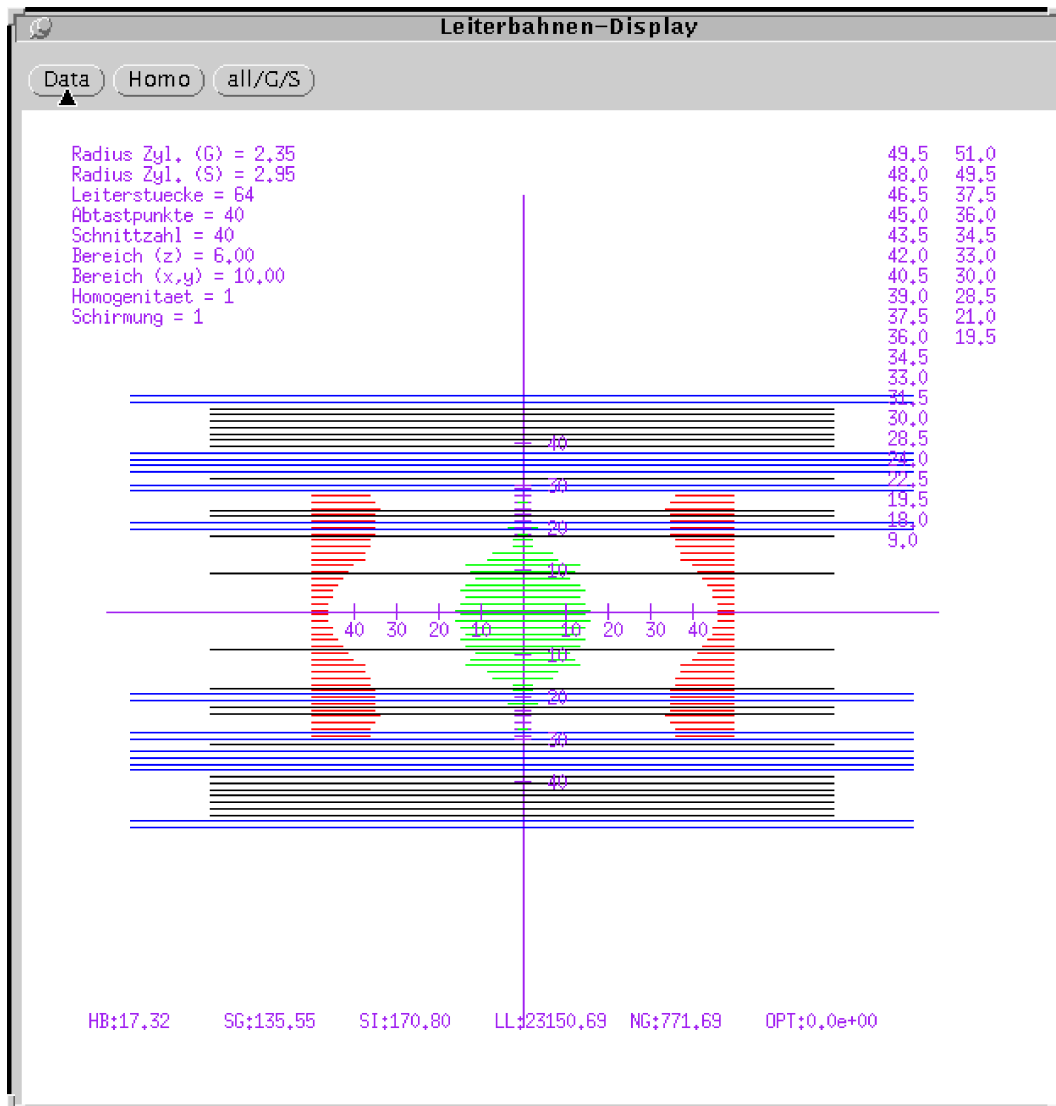


Abb. 3.6.5: Geometrie eines aktiv geschirmten z-Gradienten (optimiert mit *xgrad*)

Für geschirmte transversale Gradienten gelten im Prinzip die gleichen Regeln für die Optimierung. Abbildung 3.6.6 zeigt das Ergebnis für den aktiv geschirmten x-Gradienten des später gebauten Systems. Eine Unterscheidung zwischen x- und y-Gradienten (Abbildung 3.6.7) ist bei geschirmten Systemen notwendig aufgrund des Verhältnisses zwischen  $R_G$  (Radius des Zylinders für den Gradienten) und  $R_S$  (Radius des Zylinders für die Schirmung). Dieses Verhältnis ist im allgemeinen bedingt durch den Herstellungsprozeß (gleichdicke Trägerzylinder) für x- und y-Gradient nicht konstant. Somit führt eine einfache Aufweitung des inneren Gradienten (inklusive Schirmung) nicht zu einem optimal geschirmten äußeren Gradienten.

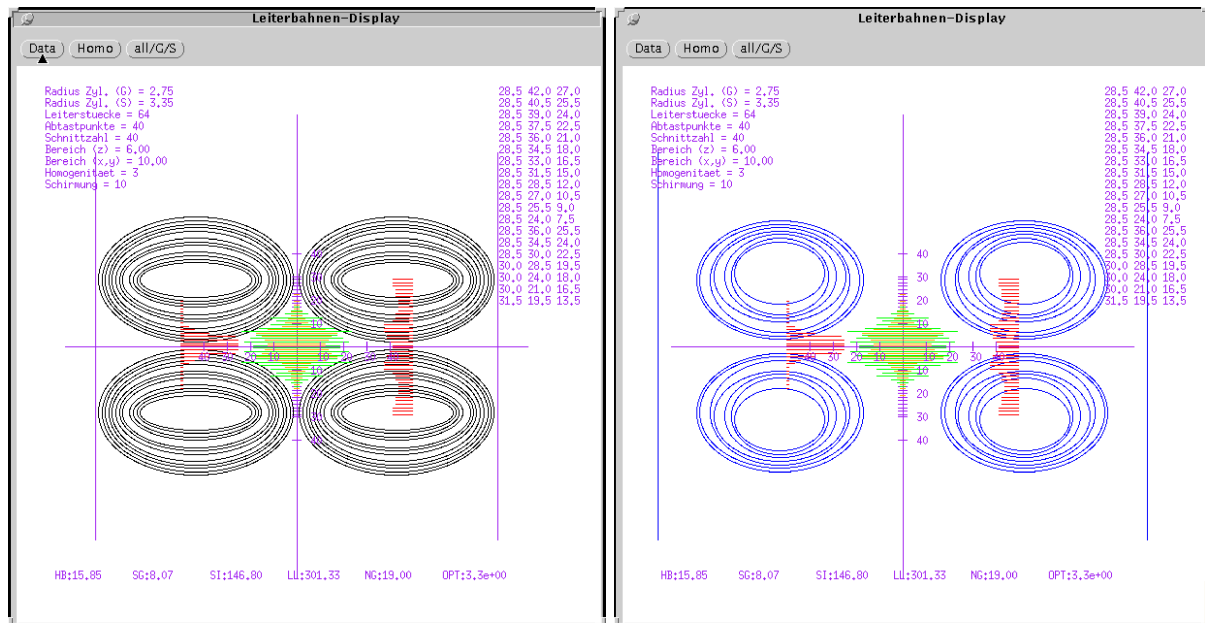


Abb. 3.6.6: Geometrie von x-Gradient und x-Schirmung (optimiert mit *xgrad*)

Abbildung 3.6.7 zeigt die Geometrie des y-Gradienten sowie der y-Schirmung.

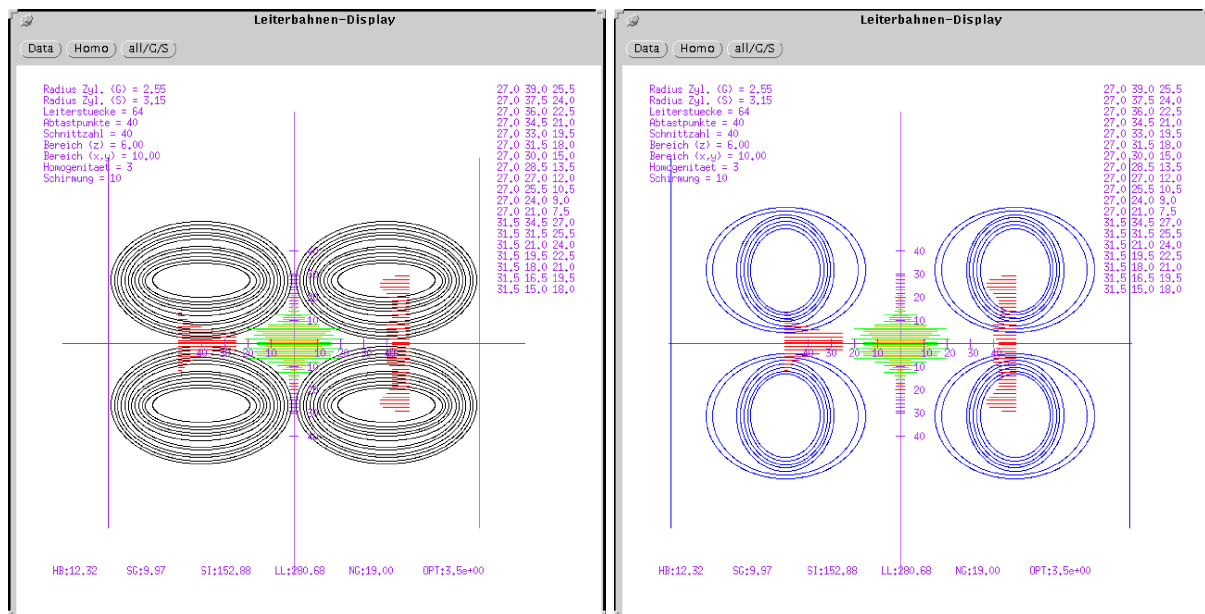


Abb. 3.6.7: Geometrie von y-Gradient und y-Schirmung (optimiert mit *xgrad*)



### 3.6.5. Vergleich der Ergebnisse mit patentierten Geometrien

Wie bereits in Abschnitt 3.6.3. näher erläutert, beschränkt sich *xgrad* bei der Optimierung transversaler Gradienten aufgrund rechentechnischer Begrenzungen auf die Superposition relativ einfacher Geometrielemente (z.B. stromdurchflossene Ellipsen oder Rechtecke auf Zylinderoberflächen). Aus der Literatur hingegen sind zum Teil sehr komplizierte Geometrien bekannt. Zur Analyse dieser Geometrien wurde *xgrad* um eine Datenschnittstelle erweitert, die den Import von Geometriedaten für Leiterstückchen in Tabellenform erlaubt. Somit ist es möglich, jede veröffentlichte Geometrie auf ihre Eigenschaften wie Gradientenstärke, Homogenitätsvolumen und Schirmungsbereich hin zu untersuchen und damit die eigenen Gradientengeometrien vergleichend zu werten.

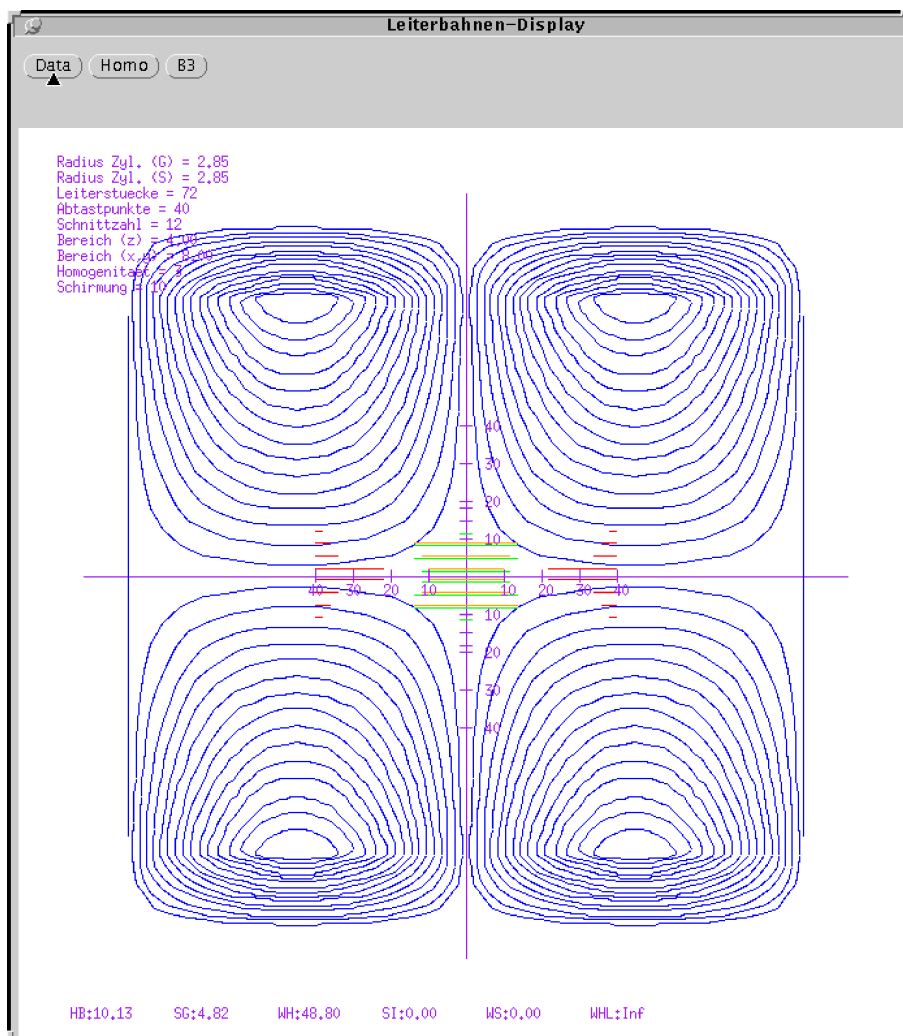


Abb. 3.6.8: Geometrie eines ungeschirmten, transversalen Gradienten (US-Patent: 4,840,700)

Abbildung 3.6.8 zeigt die Geometrie eines ungeschirmten transversalen Gradienten, welcher im US-Patent, Nr. 4,840,700 [Ede1] veröffentlicht wurde.

Vergleicht man die Eigenschaften dieses Gradientensystems mit denen des Systems aus Abbildung 3.6.4, so sind folgende Unterschiede festzustellen:

	Eigenkonstruktion	US-Patent
Zahl der Windungen	10	15
Homogenitätsvolumen (max. 3% Abweichung)	100% (14.5cm <sup>3</sup> )	70% (10.1cm <sup>3</sup> )
Stärke des Gradienten	100%	62%

Tabelle 3.6.1: Vergleich der Eigenschaften von ungeschirmten, transversalen Gradienten

Trotz der größeren Zahl an Windungen und der offensichtlich komplexeren Geometrie sind die wichtigen Eigenschaften des US-Patent-Gradienten ungünstiger als die der Eigenkonstruktion. Die einfachere Geometrie des selbst entwickelten Systems ist außerdem technologisch einfacher zu realisieren (z.B. als Input für eine computergesteuerte Fräsmaschine).

### 3.6.6. Berechnung und Optimierung von HF-Spulen

Definierte Magnetfelder werden bei der NMR-Bildgebung außer für Gradientensysteme auch für die eigentlichen Probenspulen benötigt. Gewünscht werden konstante Magnetfelder ( $B_1$ ) und somit konstante Pulswinkel über das gesamte Probenvolumen. Zu diesem Zweck wurden die Routinen von *xgrad*, die zur Magnetfeldberechnung verwendet werden, zur Optimierung der Geometrie von HF-Spulen angepaßt. Aktuell läßt sich eine Geometrieoptimierung von Solenoidspulen vornehmen, indem die Steigung der einzelnen Windungen variiert wird. Die Geometrieoptimierung von Sattelspulen bzw. mehrfach gewickelten Solenoidspulen (siehe Abschnitt 4.4.) ist in Vorbereitung.

Abbildung 3.6.9 zeigt in Analogie zu den Bildern mit Gradientenspulen die Windungen als abgerollte Mantelfläche und den Homogenitätsbereich als Schnitt.

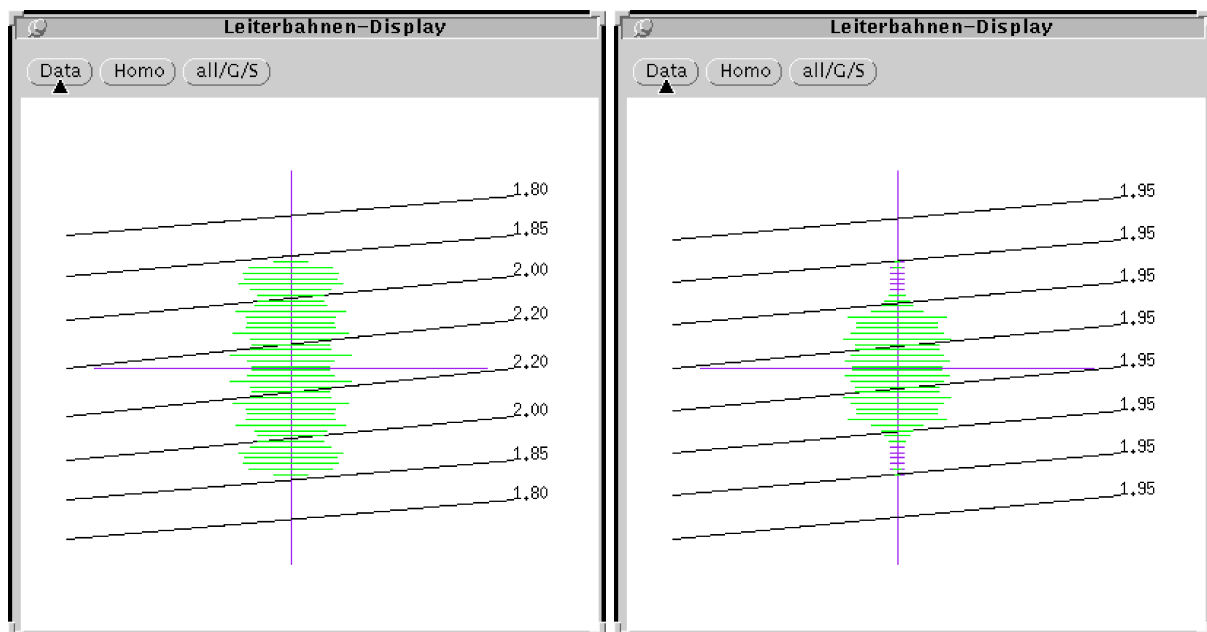


Abb. 3.6.9: Geometrie einer optimierten Solenoid-Probenspule (links) im Vergleich zu einer Spule mit konstanter Steigung der Windungen (rechts); die Zahlen entsprechen der jeweiligen Steigung in mm

Dabei haben die Solenoidspulen folgende Eigenschaften:

- Radius der Spulen: 3.25 mm,
- Anzahl der Windungen: 8,
- betrachtetes Probenvolumen: 6 mm Durchmesser, 10 mm Länge,
- Homogenitätskriterium: max. 2% Abweichung vom Magnetfeld in Spulenmitte.

Die nachfolgende Tabelle zeigt einen quantitativen Vergleich der erreichbaren Homogenitätsvolumen. Bei nahezu gleicher Magnetfeldstärke besitzt die optimierte Spule deutlich verbesserte  $B_1$ -Feld-Homogenität.

Homogenitätskriterium	Homogenitätsvolumen einer optimierten Solenoidspule	Homogenitätsvolumen einer nicht optimierten Spule
1%	96 mm <sup>3</sup>	41 mm <sup>3</sup>
2%	131 mm <sup>3</sup>	76 mm <sup>3</sup>
5%	184 mm <sup>3</sup>	140 mm <sup>3</sup>

Tabelle 3.6.2: Vergleich des Homogenitätsvolumens von optimierter und nicht optimierter Solenoidspule

Da zum einen die Fertigung der optimierten Solenoidspulen mit nicht-konstanter Steigung problematisch ist und zum anderen zusätzliche Magnetfelder durch Zuleitungen nicht betrachtet wurden, sei an dieser Stelle zur weiteren Optimierung der  $B_1$ -Feld-Homogenität auf die konstruktive Möglichkeit, die in Abschnitt 4.4. erläutert wird, verwiesen.

### 3.7. Visualisierung von 3D-Objekten (*x3d*)

Für Darstellung, Drehung, Beleuchtung und Schnitt von 3D-Images, die durch verschiedene Bildgebungsverfahren ("*3D-Backprojection*", "*Multi-Slice-Fourier-Imaging*", etc.) erzeugt werden können, erfolgte die Erweiterung von *SIX* um die Komponente *x3d*. Bedingt durch den aktuellen Entwicklungsstand des Programms werden alle Transformationen und Operationen noch durch die CPU durchgeführt. Die Verwendung spezieller hardwareunterstützender Bibliotheken (*OpenGL* bzw. *XGL*), die Teile der Operationen an die Grafikkarte weiterleiten und somit die Ausführungsgeschwindigkeit erhöhen, ist vorgesehen. Zur Zeit dauert die Drehung eines Objektes, bestehend aus 200x200x200 Punkten, um einen beliebigen Winkel (Koordinatentransformation auf jeden Bildpunkt angewendet) auf einer Sun Ultra1, 200 MHz ca. 10 Sekunden.

### 3.8. Datenkonvertierung (*xconvert*)

Obwohl die anderen Komponenten von *SIX* in der Regel interne Dateistrukturen verwenden, die sich an das VARIAN-Daten-Format für Zeit- und Frequenzdaten anlehnen, war es für bestimmte "Array"-Verknüpfungen innerhalb der Experimente günstig, die Konvertierungsroutinen nach *xconvert* auszulagern. Das Programm *xconvert* ist in der Lage, u.a. folgende Umwandlungen vorzunehmen:

- (a) *VNMR*-Dateien <-----> *ASCII*-Dateien
- (b) *VNMR*-Dateien <-----> s.m.i.s.-Dateien
- (c) mathematische Operationen mit den Daten (Summen- und Differenzbildung, Elementvertauschung, etc.)

### 3.9. Internet-Schnittstelle zu Spektrometer und Bildgebungssoftware ( *WebScope* )

Trotz der unumstrittenen Vorteile der *X-Windows*-Oberfläche in Verbindung mit leistungsstarker und skalierbarer Hardware, trotz der Möglichkeiten von "*remote processing*" und "*remote control*" haben *X-Windows*-Software im allgemeinen und das Paket *SIX* im speziellen einen Nachteil: die Verfügbarkeit. Ohne direkten Zugang zu einer Sun Workstation bzw. ohne schnelle Ethernet-/Internetverbindung ist aufgrund der auftretenden Datentransferlast (*X-Grafik*) ein Arbeiten nur begrenzt möglich. Insbesondere der Zugriff auf Daten sowie deren Auswertemöglichkeiten bzw. die Spektrometersteuerung bei Langzeitmessungen von einem "Heim-PC" unter Verwendung einer üblichen Modem-Verbindung mit 28800 kBit/s scheitert bei Verwendung eines *X-Server*-Programmes (z.B. *PC-Xware*). Zur Lösung dieses Problemes wurden dynamische *HTML*-Seiten unter Verwendung von *Java* bzw. *JavaScript/CGI* ("*Common Gateway Interface*") erstellt. Diese Lösung verbindet in optimaler Weise die Leistungsfähigkeit einer High-End-Workstation mit der Möglichkeit der Softwarenutzung bzw. Gerätesteuerung von jedem beliebigen Arbeitsplatz auf der Welt. Dem Nutzer seinerseits am Arbeitsplatz werden Eingabemasken in Form von *WWW*-Seiten zur Verfügung gestellt, alle rechenintensiven Aufgaben (z.B. mehrdimensionale FT bzw. "*Backprojection Reconstruction*") laufen serverseitig (aktuell: *JavaServer 1.0* von Sun auf Sun Ultra 1). Die Ergebnisse werden wiederum als *HTML*-Dokument mit eingebetteten *GIF*-Grafiken zurückgegeben.

Das Vorbild für diese Entwicklung bildet "*ChickenScope*" der Arbeitsgruppe Lauterbur [Lau2]. Die aktuelle Version von *WebScope* beinhaltet folgende Möglichkeiten:

- Sicherheitscheck: Abfrage von Nutzer und Paßwort inklusive Kontrolle der Einträge auf dem *UNIX*-Host (auf dem der Java-Server läuft), somit Zugriff nur auf eigene Daten abgesichert,
- Auswahl und Anzeige von Images, die bereits im \*.bpf-Format bzw. \*.gif-Format vorliegen,
- Ausführung von Kommandos der Spektrometersoftware (*VNMR*):  
u.a. Datenladen, Fouriertransformation, Anzeige von Real- und Imaginärteil in *FID* bzw. Spektrum,
- Änderung von experimentellen Parametern sowie Start von Experimenten.

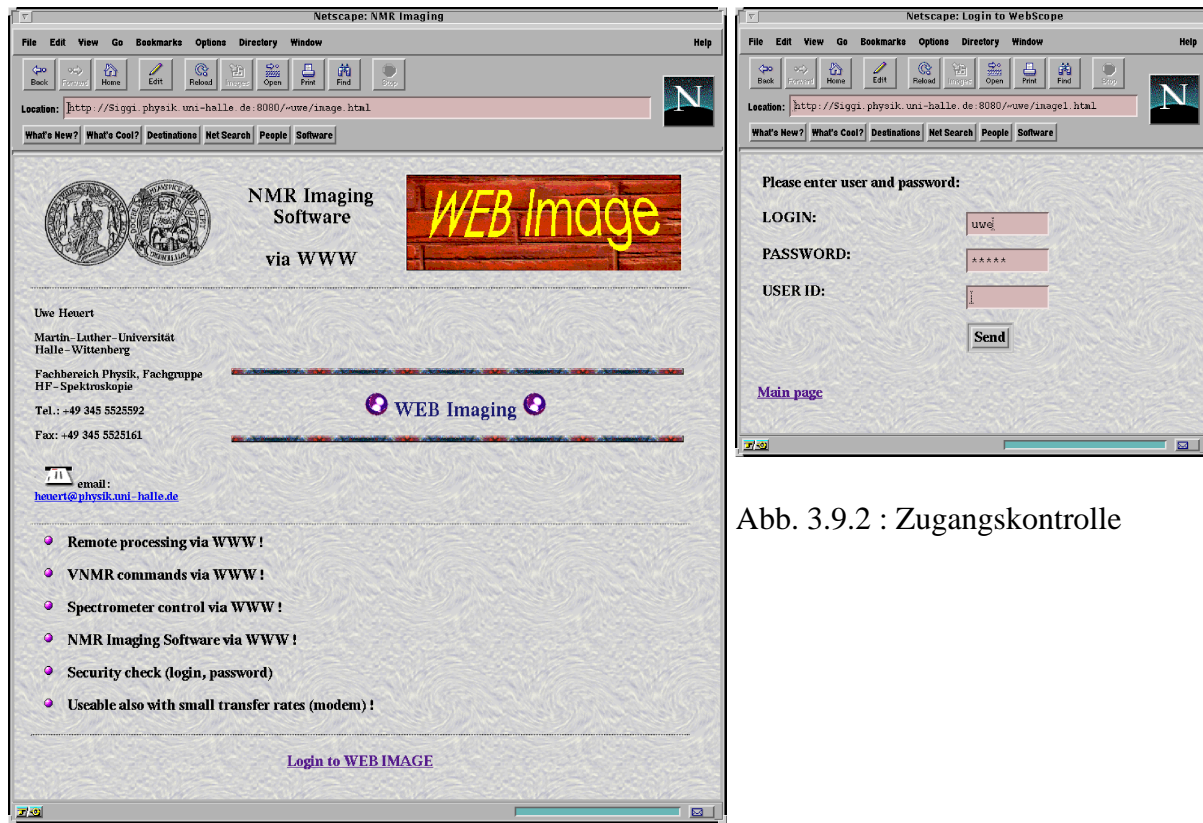


Abb. 3.9.2 : Zugangskontrolle

Abb. 3.9.1 : Startseite von *WebScope*

"WebScope" ist modular aufgebaut und problemlos auf größere Funktionalität erweiterbar. Die serverseitig zu implementierende *CGI-Servlet*-Erweiterung wurde in Form von C-Programmen realisiert. Die Alternative der Verwendung der Programmiersprache *Perl* wurde nicht angewandt, um durch Übernahme von Quelltextteilen aus *SIX* Entwicklungszeit zu sparen. Die von Server zurückgesendete dynamische *HTML*-Seite ist bei Verwendung einer Modemleitung mit 28800 kBit/s üblicherweise nach wenigen Sekunden (inklusive Grafik) von einem *Internet Browser* (z.B. *Netscape Navigator*, *Internet Explorer*) geladen. Da diese Art der Informationsübertragung aus sicherheitstechnischen Gründen ein lokales Abspeichern von Daten verbietet (ausgenommen sind *HTML*-Seiten selbst bzw. *GIF*-Grafiken), verbleiben alle Ausgangsdaten (*FID*'s, etc.) sowie berechnete Daten (Spektren, Bilddaten) auf Datenträgern des Servers. Ein unnötiges Vervielfältigen zur Weiterbearbeitung auf Fremdrechnern entfällt somit.

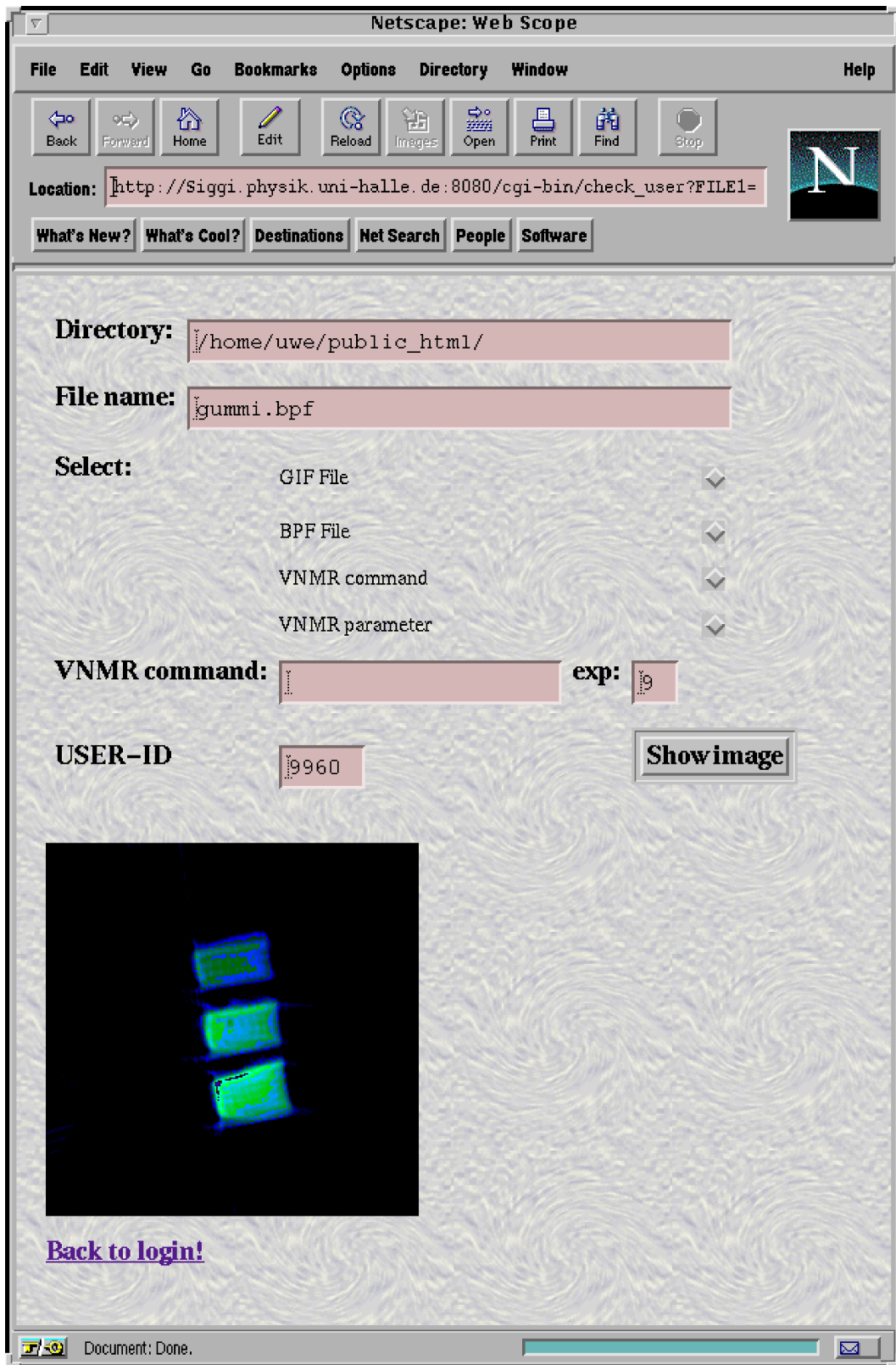


Abb. 3.9.3 : Dynamische HTML-Seite, erstellt mittels CGI-Programmen auf dem Java-Server



## 4. Konstruktion und Realisierung einer Micro-Imaging-Einheit

### 4.1. Konzept

Als Basis für den Aufbau des *Micro-Imaging-Tools* stand ein NMR-Festkörperspektrometer VARIAN Unity 400 zur Verfügung. Zur Ausstattung gehörten eine "widebore"-Magnet, Leistungsverstärker für Protonenfrequenz und X-Kanal sowie eine Computer-Console der Fa. Sun mit Betriebssystem *Solaris* und *VNMR*-Software.

Der Kauf einer kompletten (kommerziellen) Microimaging-Einheit scheiterte zu Beginn der Arbeiten unter anderem an finanziellen Gründen. Aus heutiger Sicht stellt sich die Eigenentwicklungs-Variante nicht nur aus finanziellen Gründen als die günstigere heraus; sie ist in einzelnen Modulen (geschirmte Gradienten) zumindest der 1994 angebotenen Version (Fa. VARIAN) für mehr als 300 TDM überlegen. Die reinen Anschaffungskosten für Geräte (D/A-Karten, Stromverstärker, Kleinteile für Probenkopfbau) belaufen sich auf ca. 20TDM (inkl. 3x500W - Verstärker) bzw. 40 TDM (inkl. 3x3kW - Verstärker).

Im speziellen Fall des hier dargestellten Aufbaus einer Microimaging-Einheit sollten folgende Ziele im Vordergrund stehen:

- (1) Verwendung bestehender Hardware (Spektrometer, Workstation)
- (2) Modularität des Systems zur leichteren Anpassung an neue technische bzw. wissenschaftliche Vorgaben
- (3) Verwendung qualitativ hochwertiger Komponenten auf Seiten der Gradientenstromerzeugung (Quatech, Techron, SIEMS+BECKER)
- (4) Erstellung eigener Auswertesoftware für flexibles Daten-*Handling*

Abbildung 4.1.1 zeigt den konzeptionellen Aufbau und die Bestandteile des Systems.

Die Ansteuerung (Triggerung) der Digital/Analog-PC-Steckkarten erfolgt über eine Eigenbaulogik. Dabei werden die digitalen Signale, die spektrometerseitig auf zwei "Sparelines" erzeugt werden können, durch logische Verknüpfung mittels "&-Gatter" und "Invertierbausteinen" zur externen Ansteuerung von drei D/A-Karten benutzt. Es ist zu vermerken, daß ausschließlich die Triggerung über diese Kanäle erfolgt. Der gesamte Datenaustausch (Gradientenpulsform, -länge, -pre-emphasis, Array-Strukturen u.a. für parameterkontrastiertes Imaging, Delay's, etc.) erfolgt über *NFS* ("*Network File System*"), welches auf *TCP/IP* aufsetzt. Auf dem Steuer-PC ist dazu ein *NFS*-Client installiert, der das "*Mounten*" einer Festplattenpartition auf der Spektrometer-Workstation ermöglicht, in welcher die experimentspezifischen Daten durch den "*Aquisition*"-Prozeß abgespeichert wurden.

Während eines Initialisierungs-Delay's (max. einige Sekunden) zu Beginn der Pulssequenz werden die Daten durch den Steuer-PC ausgewertet sowie alle Pulsformen und Delay's definiert. Die für die Gradientensteuerung notwendigen Daten werden nach dem Ende des Initialisierungs-Delay's gelöscht, so daß nach Ende des Experimentes der Steuer-PC in einen Wartezustand übergeht, bis neue auswertbare Daten im entsprechenden Verzeichnis vorliegen.

Zu Beginn jedes Einzelexperimentes wird der erste Trigger-Impuls (egal, auf welchem der beiden "Sparelines") durch einen digitalen Eingang am Steuer-PC zur Zählung und somit zur Synchronisierung des Experimentes (z.B. Schleifendurchläufe) benutzt.

Die Digital/Analog-Wandler-Karten (Quatech) erzeugen Spannungssignale (maximale  $\pm 5.12$  V, 12 Bit Amplituden-Auflösung, max. 2048 Punkte pro Puls, max. 5MHz Taktrate) die auf die Eingänge der Stromverstärker geleitet werden. Dort entstehen in Abhängigkeit vom Ausgangswiderstand (Gradientenspulen, typische Werte:  $0.5S < R < 4S$ ) je nach verwendetem Verstärkermodell (Techron, SIEMS+BECKER) bis zu  $\pm 16A$  bzw.  $\pm 54$  A. Eine Justierung der Pre-emphasis erfolgt bei diesem Konzept rein digital durch den Steuer-PC. Der Verlust an digitaler Amplitudenauflösung muß allerdings so klein wie möglich gehalten werden, damit noch eine genügend große Variationsbreite der Gradientensignale für das eigentliche Imaging-Experiment verbleibt (min. 8 Bit).

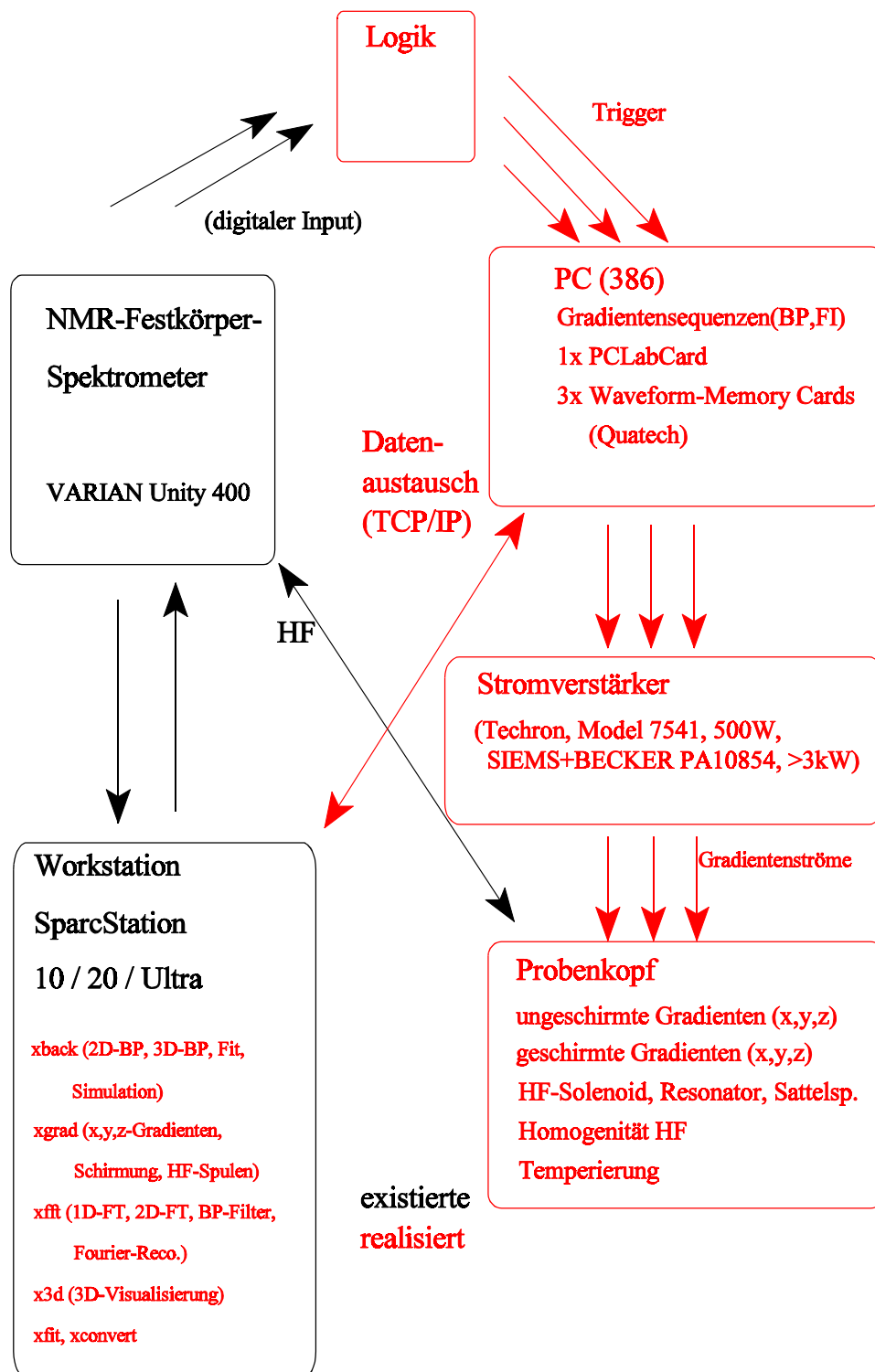


Abbildung 4.1.1: Konzept des Eigenbau-Mirco-Imaging-Tools

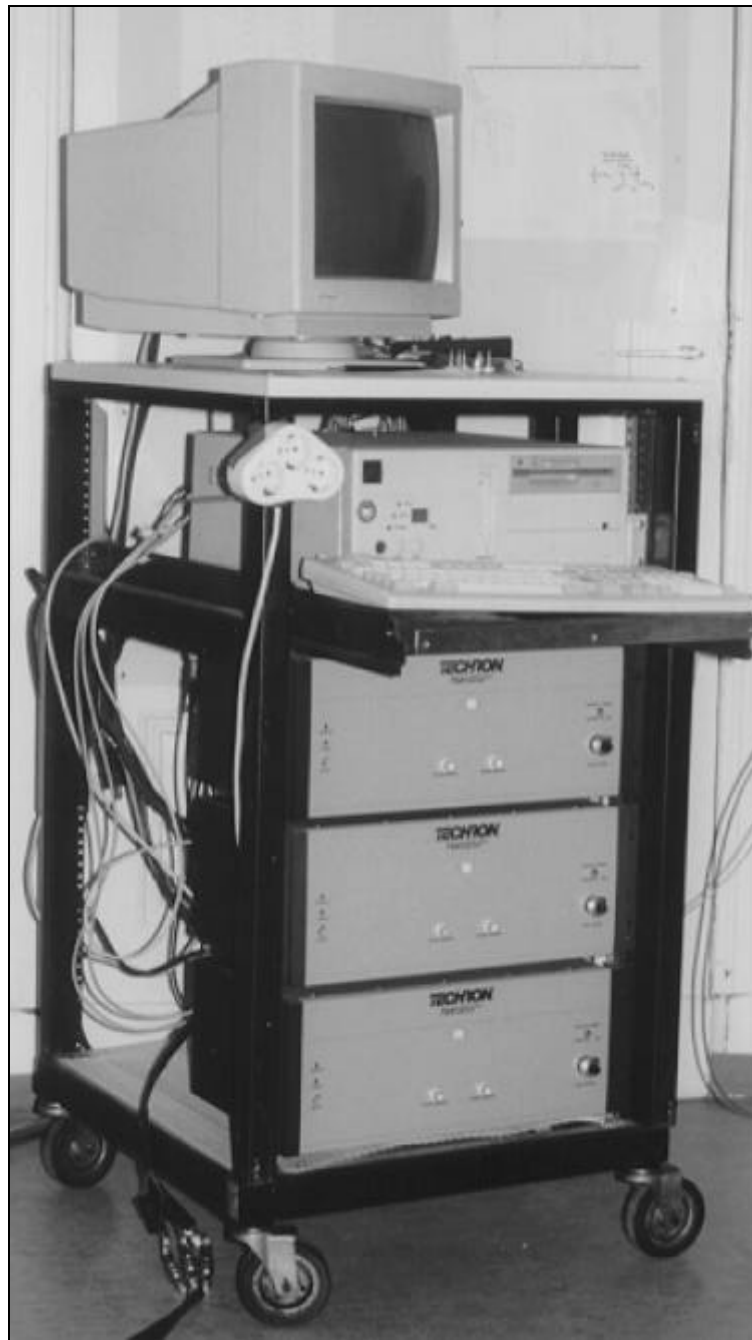


Abb. 4.1.2: 3x500W - "Gradiententurm"  
inkl. Steuer-PC

Abbildung 4.1.2 zeigt die erste Version des "Gradiententurmes" mit den 500W-Verstärkern der Fa. Techron.

Falls die verfügbare digitale Amplitudenauflösung von 12 Bit nicht genügt, besteht die Möglichkeit einer Auflösungserhöhung gemäß Abbildung 4.1.3. Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß die Zeitdauer  $\Delta t$  klein gegenüber der durch das Gradientensystem vorgegebenen Einschwingzeit ist. Im Ergebnis der ständig wechselnden Amplituden der Eingangsspannung der Gradientenverstärker stellt sich (unter Vernachlässigung jeglicher Kompensation) ein Gleichgewichtsstrom gemäß der roten Linie in Abbildung 4.1.3 ein.

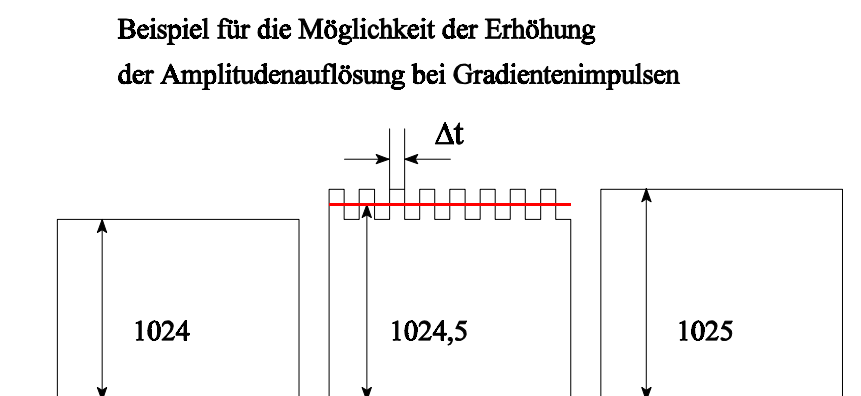


Abb. 4.1.3 : Möglichkeit zur Erhöhung der "digitalen" Amplitudenauflösung der Gradientenimpulse

Später erfolgte die Anpassung der Micro-Imaging-Einheit an ein 200 MHz-*narrowbore*-Festkörperspektrometer, das mit einer zweikanaligen Computer-Console der Fa. s.m.i.s. sowie 1kW-Leistungsverstärkern der Fa. AMT ausgerüstet ist. Durch den modularen Aufbau ist der Austausch des Ansteuer-/Stromversorgungssystems zwischen den beiden Spektrometern innerhalb weniger Minuten möglich.

Die Anpassung der Imaging-Komponenten (Ansteuerung, Gradientensysteme, Probenköpfe) an das Ende 1997 beschaffte und Anfang 1998 zu installierende 200 MHz-*widebore*-Festkörperspektrometer Unity Inova 200 der Fa. VARIAN ist innerhalb kurzer Zeit zu realisieren.

## 4.2. Bau von Gradientensystemen

Während der Realisierung der Micro-Imaging-Einheit wurden mehrere Gradientensysteme gebaut. Der erste Eigenbau-Imaging-Kopf war gleichfalls Träger sowohl der HF-Einheit (inkl. Probenspule, Match-, Tune- und Festkapazitäten) als auch des ungeschirmten Gradientensystems mit einem inneren Durchmesser von 24 mm. Zur Vermeidung eines "Antennen-Effektes" der Gradientenzuleitungen, der sich in einer Überlagerung der eigentlichen NMR-Signale mit hochfrequenten Signalen der Spektrometerumgebung äußert, wurde die HF-Einheit des Probenkopfes passiv durch eine Kupfergaze von den Gradientenspulen abgeschirmt. Als Träger für die Gradientenspulen fand ein Teflon-Zylinder Verwendung, in den die sehr einfache Geometrie gefräst wurde. Anschließend wurden mehrere Lagen Kupfer-Lack-Draht in die vorgesehene Nut gewickelt.

Die **Vorteile** des ersten Eigenbaugradientensystems waren folgende:

### (1) Justierung der *Pre-emphasis* nicht zwingend notwendig

Das Gradientensystem zeichnete sich aufgrund seines geringen Außendurchmessers (45 mm) im Verhältnis zu der Magnetbohrung (72 mm mit Raumtemperatur-*Shim*-Spulen) durch geringe magnetische Kopplung aus.

### (2) starker Gradient bei verhältnismäßig geringen Stromstärken

Bei Verwendung der 500W-Stromverstärker sind in allen Raumrichtungen mehr als 50 G/cm möglich.

### (3) relativ geringer Reparaturaufwand

Ein beschädigtes Gradientensystem läßt sich durch die einfache ungeschirmte Konstruktion innerhalb weniger Stunden neu wickeln und verfestigen.

Die **Nachteile** des Gradientensystems waren:

### (1) geringe Lebensdauer durch mechanischen Kontakt der Kupfer-Lack-Drähte

Mechanische Schwingungen durch Gradientenschalten und Temperaturerhöhung durch ohmschen Widerstand führten bei stärkeren Gradienten bzw. längerer Verwendung zur Beschädigung der Lackschicht und somit zum Kurzschluß einzelner Bahnen. Ein inhomogener Gradient sowie eine weitere Temperaturerhöhung durch größeren Stromdurchfluß bei verringertem ohmschen Widerstand waren die Folge, was schließlich in einer totalen Unbrauchbarkeit des Gradienten endete.

### (2) geringes Volumen zur Anordnung spannungsfester Drehkondensatoren für den HF-Schwingkreis sowie geringes Probenvolumen

Ein nutzbarer Durchmesser von < 20 mm nach Anordnung aller Elemente des Schwing-

kreises bei Vermeidung elektrischer Kontakte mit der Schirmung zwischen HF- und Gradientenspulen stand zur Verfügung. Eine schlechte Tunebarkeit des Probenkopfes war somit u.a. eine Folge der Verwendung von Drehkondensatoren mit geringen Außenmaßen in Verbindung mit einem relativ kleinen variablen Kapazitätsbereich. Durch die geringe räumliche Trennung der einzelnen Bauelemente und insbesondere durch den kleinen Abstand von der Schirmung (Masse) traten große zusätzliche, parallele Kapazitäten auf, die eine Absenkung der Resonanzfrequenz zur Folge hatten. Die Kompensation durch serielle Kapazitäten führte zur weiteren Verringerung der Wirkung der Trimmer. Durch die festgelegte Position der Probenpule bezüglich des Gradientensystems sowie durch einen notwendigen Sicherheitsabstand zwischen Spule und Schirmung wurde ausschließlich die Verwendung einer Solenoidspule mit einem Innendurchmesser von  $< 8$  mm ermöglicht.

### (3) Probenkopf aus Platzgründen nicht temperierbar

Abbildung 4.2.1 zeigt Gradientensystem und HF-Schwingkreis des ersten Eigenbau-Probenkopfes.

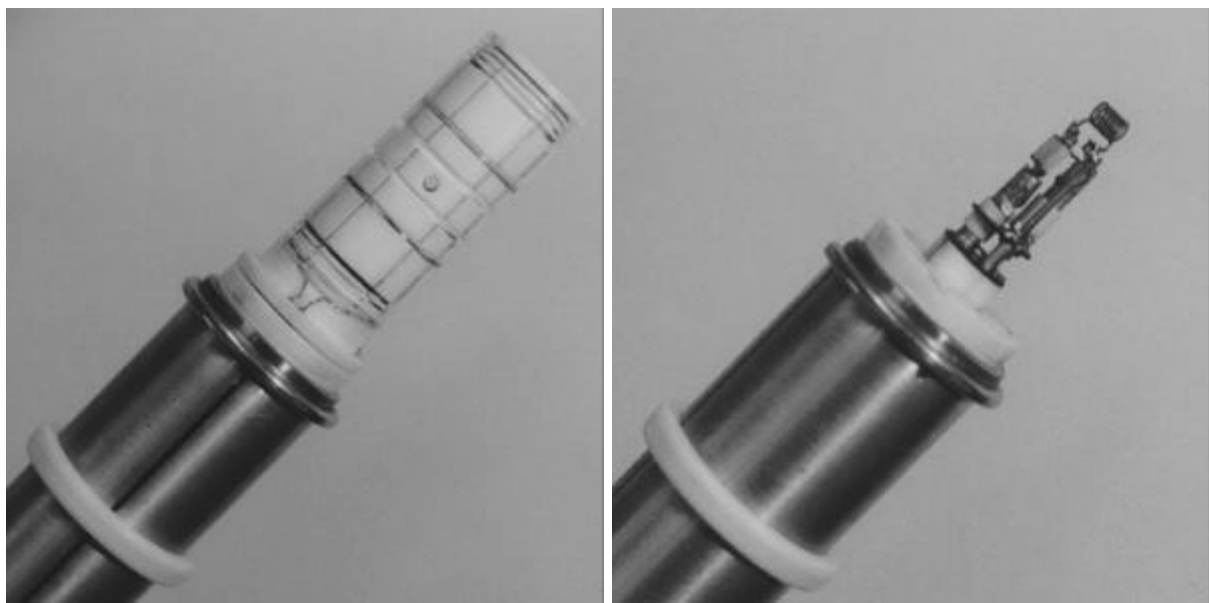


Abb. 4.2.1: Gradientensystem (ungeschirmt) und Schwingkreis des ersten Eigenbausystems

Inbesondere die Notwendigkeit der Bildgebung an größeren Objekten ( $>30$ mm Durchmesser) machte den Neubau eines Gradientensystems notwendig. Es bestand die Aufgabe, die Nachteile des ersten Systems weitgehend zu beseitigen. Die grundlegende Änderung besteht in der

Trennung des Gradientensystems vom (NMR-) HF-Probenkopf, wobei beide Teile eine in der Höhe variable Anschraubplatte zur Befestigung am Magnetboden haben, die eine genaue Fixierung des Gradientensystems zur Magnetmitte und des HF-Systems zum Gradienten ermöglicht.

Der Gradiententräger hat einen Außendurchmesser von 72 mm bei einem Innendurchmesser von 43 mm. Somit ist nunmehr die Verwendung verschiedener NMR-Probenköpfe (z.B. verschiedene Kerne, Dehnungsköpfe usw.) mit einem Gradientensystem in Verbindung mit einem *widebore*-Magnet (oder größer) möglich, sofern sie einen Außendurchmesser von 43 mm nicht überschreiten. Die Wahl dieses Wertes erfolgte aufgrund der Überlegungen zur technischen Realisierung der Fräsarbeiten in Verbindung mit einer gewünschten Drahtstärke (#1mm) bei einer maximalen Schichtanzahl von 6 Gradienten (3 Raumrichtungen, einfach geschirmt) sowie einer Außenhülle. Auf diesen Träger ist der Aufsatz verschiedener Gradientensysteme, die z.B. nach unterschiedlichen Kriterien (Homogenitätsbereich in unterschiedlichen Raumrichtungen, Stärke der Schirmung, maximale Stromstärke, Temperaturverhalten, etc.) optimiert werden, möglich [Nar1].

Die Geometrien wurden mit *xgrad* berechnet (siehe Abschnitt 3.6.).

Das erste (noch ungeschirmte System) besteht aus 3 ineinanderliegenden Teflonzylindern mit einer Außenhaut aus PVC. In die einzelnen Teflonzylinder wurde die Gradientengeometrie bei Verzicht auf unnötige Drahtberührungen für jeweils eine Raumrichtung eingearbeitet. Nach Wicklung auf Trägerzylindern werden die einzelnen Layer's ineinander geschoben, angeschlossen und verschraubt. Diese modulare Schichtbauweise ermöglicht eine leichte Reparatur, gewährleistet eine lange Lebensdauer, ist form-, strom- und temperaturstabil. Der größere Durchmesser des Gradientensystems hat allerdings kleinere Gradienten bei gleicher Verstärkerhardware zur Folge. Mit dem ungeschirmten System werden je nach Raumrichtung mit den 500W-Verstärkern zwischen 10 G/cm und 20 G/cm erreicht. Damit hat man allerdings die Belastbarkeit des Systems bei weitem nicht erreicht. Eine Gradientenstärke von 100 G/cm in allen Raumrichtungen stellen im gepulsten Betrieb (10% Zeitanteil) mit entsprechenden Verstärkern kein Problem dar. Zu beachten ist dabei nur, daß aufgrund der fehlenden Schirmung mit einer verstärkten Wechselwirkung mit der Magnet- und *Shim*-Hardware zu rechnen ist. Es ist dabei nicht ganz auszuschließen, daß es zu einer "Überladung" der supraleitenden *Shim*-Spulen kommen könnte.

Nach den positiven Erfahrungen mit dem neuen ungeschirmten Gradientensystem wurde der Bau eines einfach aktiv abgeschirmten Gradientensystems begonnen, welches ebenfalls mit *xgrad* berechnet und optimiert worden war. Aufgrund der vielen Schichten (3 Gradienten, 3 Schirmungen, Außenhülle) in Verbindung mit den begrenzten Maßen (72 mm außen, 43 mm



innen) waren insbesondere die Fräsarbeiten schwierig. Es gelang jedoch, ein geschirmtes Gradientensystem zu fertigen, welches sich im praktischen Einsatz sowohl durch günstige Bildgebungseigenschaften (große Gradienten [50 G/cm bei 50 A], großes Homogenitätvolumen bei wirksamer Schirmung, kurze Einschwingzeit [ $< 500 \mu\text{s}$ ]) als auch durch Zuverlässigkeit und Robustheit auszeichnet.

Abbildung 4.2.2 zeigt Gradientensystem, Probenkopf und austauschbare Probenspulen für das neue Eigenbau-Bildgebungssystem.



Abb. 4.2.2: Gradientensystem (aktiv geschirmt), Probenkopf und austauschbare Proben-Spulen des neuen Eigenbausystems für einen *widebore*-Magneten

Vorrangig bedingt durch unzureichende Meßzeitmöglichkeiten am 400 MHz-*widebore*-System erfolgte im Verlauf der Arbeiten die Anfertigung eines weiteren NMR-Probenkopfes mit Gradientensystem für ein 200 MHz-*narrowbore*-Spektrometer. Der auf 45 mm reduzierte maximale Außendurchmesser des Gradientensystems, verursacht durch den Magnetbohrungsdurchmesser, verlangte ein völlig anderes Probenkopf-/Gradientendesign. Die Voraussetzungen von großem Probenvolumen (ca. 30 mm Durchmesser) und Temperierbarkeit sollten erfüllt werden. Die Lösung bestand in der Kombination von Gradient und Probenkopf bei Separation des HF-Schwingkreises in Probenspule und restliche Bauelemente mittels "transmission line" (8/2-Kabel, siehe folgenden Abschnitt). Da dieses Probenkopf-/Gradientensystem vorrangig für einfachere Experimente (ohne Schichtselektion) vorgesehen war, wurde das Gradientensystem nur mit x- und y-Gradienten (ohne aktive Schirmung) realisiert. Diese Reduzierung kam den eingeschränkten Platzverhältnissen entgegen. Die Geometrie der Gradienten wurde wiederum mittels *xgrad* berechnet und optimiert. Die Fertigung erfolgte in der bewährten Schichtbauweise mit gefrästen Nuten in Teflonzylindern, weil der verwendete Kupferlackdraht starke Gradienten bei langer Lebensdauer gewährleistet. Die Wandstärke des Gradientensystems beträgt inklusive einer HF-Schirmung 8 mm, so daß sich ein nutzbares Volumen für HF-Spulen von maximal 30 mm ergibt. Das Gradientensystem läßt sich vertikal verschieben und somit an verschiedene HF-Spulen anpassen.

Abbildung 4.2.3 zeigt den Probenkopf mit integriertem Gradientensystem für einen *narrowbore*-Magnet.



Abb. 4.2.3: Probenkopf mit integriertem Gradientensystem für einen *narrowbore*-Magnet

## 4.3. Probenkopfbau [Fuk1]

Es existiert eine Vielzahl von Realisierungsmöglichkeiten beim Aufbau eines NMR-Probenkopf-Schwingkreises mit unterschiedlichen Anforderungen an Kanalanzahl, Güte, Spannungsfestigkeit, Tune- und Matchbarkeit, Platzbedarf und Preis. Die Hauptschwierigkeit bei der hier vorgestellten Micro-Imaging-Einheit bildet die mit 400MHz bereits relativ hohe Protonenresonanzfrequenz in Verbindung mit erwünschtem großen Probenvolumen.

Die Resonanzfrequenz eines Schwingkreises berechnet sich bei vernachlässigtem ohmschen Widerstand wie folgt:

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{L C}} \quad (4.3.1)$$

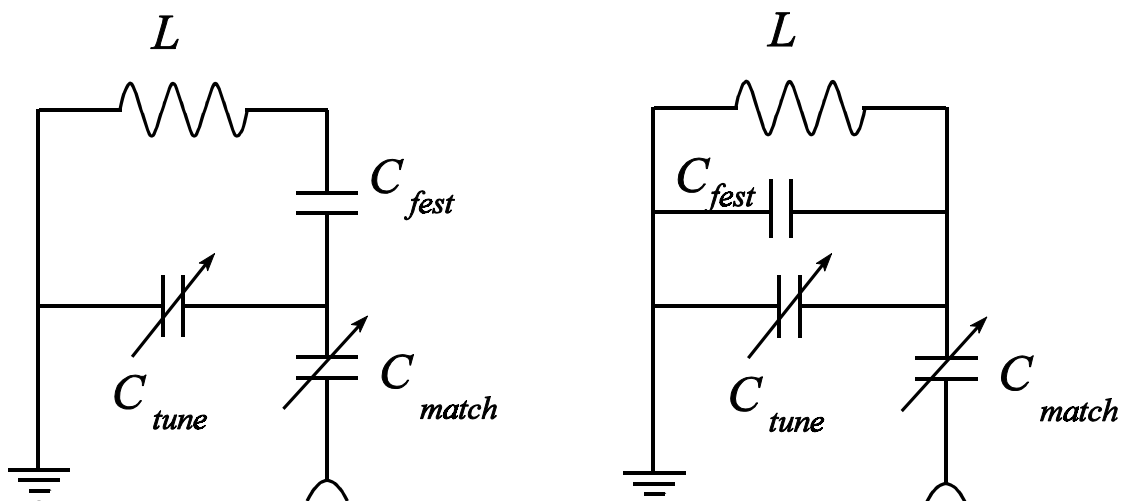


Abb. 4.3.1 : Prinzipieller Aufbau eines NMR-Probenkopf-Schwingkreises

links: große Induktivität der Probenspule bzw. große Resonanzfrequenz

rechts: kleine Induktivität der Probenspule bzw. kleine Resonanzfrequenz

Typische Werte für variable Kapazitäten sind 1 ... 10pF. Es ist möglich, Trimmer mit einem größeren Wertebereich käuflich zu erwerben, allerdings in der Regel auf Kosten von Spannungsfestigkeit bzw. Abmessungen. Typische Werte für die Festkapazitäten sind in Abhängigkeit von der festgelegten Induktivität der Spule 0.5 ... 10pF.

Für Solenoid-Spulen mit einem Durchmesser > 10 mm und einer typischen Windungszahl von 5 ... 10 bzw. Sattelspulen mit einem Durchmesser > 20 mm müssen mehrere kleine Festkapazitäten (0.5 ... 5pF) in Reihe zur Proben­spule geschaltet werden. Dadurch verringert sich der erreichbare "Tune"-Bereich jedoch auf einige MHz, was im Einzelfall dazu führen kann, daß man den Probenkopf in Abhängigkeit vom Probenmaterial und dessen Menge nicht mehr auf die NMR-Frequenz "tunen" kann. Die Lösung dieses Problems kann einerseits durch die Verwendung eines zweiten "Tuning"-Kondensators, durch zusätzliche, steckbare Festkapazitäten (sogenannte "Capacitor Stick's") oder durch die Verwendung mehrerer Proben­spulen mit geringen Unterschieden bezüglich deren Induktivität erfolgen.

Beim Bau des ersten Imaging-Probenkopfes gab es aufgrund der konstruktiven Lösung kaum Möglichkeiten zur variablen Gestaltung der HF-Hardware (siehe Abschnitt 4.2.).

Der zweite Probenkopf, der als Insert zum neuen Gradiententräger ausgelegt wurde, zeichnet sich jedoch durch folgende Eigenschaften aus:

- Möglichkeit der Verwendung verschiedener HF-Spulen (Solenoid-, Sattelspulen, Resonatoren [Rof1]) durch Realisierung der Spule als eigenständiges Teil mit Steckkontakten inkl. Trägergerüst und entsprechenden Festkapazitäten
- Justierbarkeit der Spulenposition bezüglich der Mitte des Gradientensystems
- Temperierbarkeit.

Zur besseren Tunebarkeit wurde ein gegenüber Abbildung 4.3.2 geringfügig veränderter Schwingkreis verwendet.

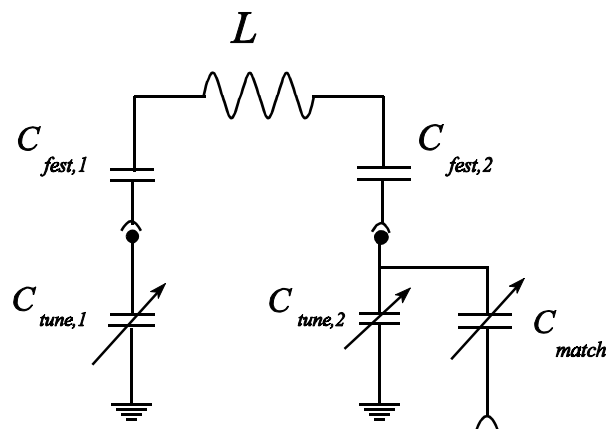


Abb. 4.3.2: Realisierung des Schwingkreises des modularen 400 MHz-Imaging-Probenkopfes

Als Trägermaterial in Spulennähe wurde Kel-F verwendet. Kel-F hat kein Protonensignal und ist aufgrund veringertes Fließegenschaften gegenüber Teflon formbeständiger und leichter zu verarbeiten.

Der in Abschnitt 4.2. erwähnte Probenkopf für den 200 MHz-*narrowbore* Magneten weist gegenüber den bisher beschriebenen einen modifizierten Schwingkreis auf. Abbildung 4.3.3 zeigt den Einsatz einer "Transmission Line" als Bindeglied zwischen Probenspule und den übrigen HF-Bauelementen. Der Einsatz dieser Technik ist begründet durch das reduzierte Raumangebot zum Einbau von Drehkondensatoren, verursacht durch die Kombination von Imaging mit temperierbarem, großvolumigem Probenraum im *narrowbore*-Magneten.

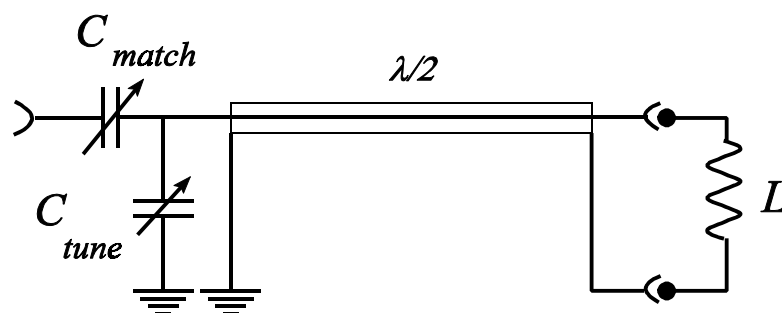


Abb. 4.3.3 : HF-Schwingkreis für 200 MHz-*narrowbore* Imaging-Probenkopf (mit "Transmission Line")

#### 4.4. HF-Spulendesign

Probleme mit dem verfügbaren "*Tuning*"-Bereich sowie unzureichende Homogenität der HF-Spulen führten zu diversen Optimierungsansätzen beim Bau und bei der Konstruktion von Probenspulen für den Einsatz in der NMR-Bildgebung. Da bei vielen Imaging-Pulssequenzen mit Spin-Echo's gearbeitet wird, ist ein genau definierter Pulswinkel unabhängig vom Probenort eine Voraussetzung für detailgetreue Bilder. Geringe Ungenauigkeiten in den Spindichtebildern, verursacht durch nicht-konstante Pulswinkel, lassen sich gegebenenfalls noch durch "Gerätefunktionen" aus den Bildern herausrechnen, während zu große Unterschiede kaum noch für quantitative Betrachtungen genügen.

Der einfachste Weg zur Vergrößerung des Homogenitätsvolumens der Probenspule, die Erhöhung der Windungszahl der Spule, ist durch die Induktivitätserhöhung und die damit verbundenen Probleme bei der Schwingkreisabstimmung in Abhängigkeit des Probenmaterials oftmals nur eingeschränkt begehbar.

Ein günstigerer Weg ist die Magnetfeldberechnung des HF-Feldes mit anschließender Optimierung der Spulengeometrie. Dazu wurde ein Algorithmus in *xgrad* implementiert, mit dem die Geometrieoptimierung von Solenoiden und Sattelspulen (in Vorbereitung) möglich ist.

Ein weiterer Weg besteht in der Parallelschaltung von Probenspulen (anwendbar auf Solenoidspulen und Sattelspulen), wobei mehrere Spulen ineinander gewickelt werden. Abbildung 4.4.1 zeigt das Prinzip [Heu1]. Die Gesamtinduktivität der Probenspule halbiert sich auf diese Weise, was die *Tuning*-Eigenschaften selbst von großvolumigen Spulen positiv beeinflusst.

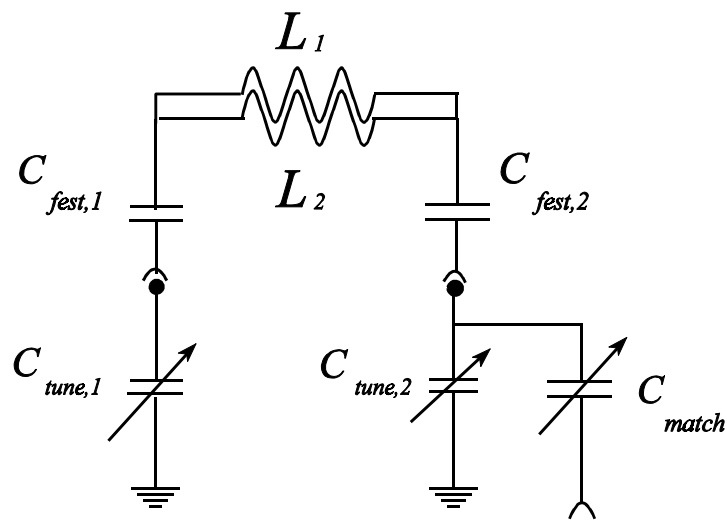


Abb. 4.4.1: Möglichkeit zur Verbesserung der Homogenität des  $B_1$ -Feldes durch Parallelschalten mehrerer Probenspulen

Mit dieser Technik lassen sich Solenoidspulen fertigen, die bei sehr homogenem  $B_1$ -Feld eine Tunebarkeit des Schwingkreises über mehr als 100 MHz gewährleisten. Insbesondere für den Einsatz im "Low Band"-Bereich eröffnet sich so die Möglichkeit, eine Spule ohne weitere "Cap Stick's" für eine Vielzahl von Kernen mit den unterschiedlichsten Resonanzfrequenzen einzusetzen. Im "High Band"-Bereich verringern sich die Abstimmprobleme für unterschiedlich gefüllte Probenspulen (leer ... voll).

Im folgenden sollen unterschiedliche Probenspulen auf ihre Eigenschaften hin miteinander verglichen werden. Der verwendete Probenkopf war gemäß Abbildung 4.3.2 modular aufgebaut. Alle Probenspulen (zum Teil inkl. zusätzlicher Festkapazitäten) waren so ausgelegt, daß der Probenkopf auf 400 MHz Protonenfrequenz hin tunebar war. Tabelle 4.4.1 enthält Geometrieinformationen (Spulendurchmesser  $d_{\text{spule}}$ , maximaler Probendurchmesser  $d_{\text{probe}}$ , Spulenlänge  $l$ , Windungszahl  $w$ ) zu den einzelnen Spulen sowie experimentell bestimmte Parameter wie mittlerer "B/2-Pulswinkel", Tunebereich des Probenkopfes bei ungefüllter Probenspule. Weiterhin sind Bilder dargestellt, die Aussagen über die Größe des "B/2-Pulswinkels" entlang einer räumlichen Richtung (abgebildet ist die Längsrichtung der Probenspule) erlauben. Die verwendete Pulssequenz wird im folgenden näher erläutert.

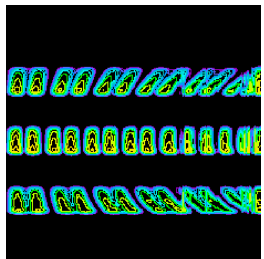
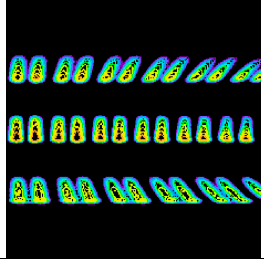
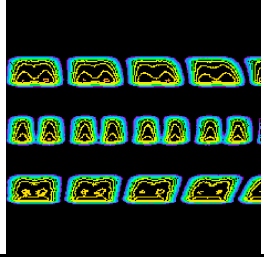
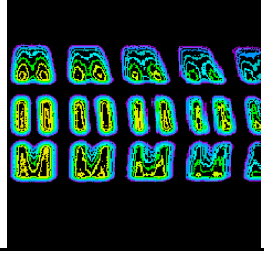
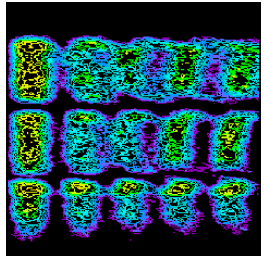
Nr.	Spule	Eigenschaften der Spulen	Homogenitätsbilder
1	Solenoid: $d_{\text{spule}} = 7 \text{ mm}$ , $d_{\text{probe}} = 5 \text{ mm}$ , $l = 14 \text{ mm}$ , $w = 1 \times 8$	PW90(B/2,200W) = $2.6 \mu\text{s}$ TB (leere Spule) = 385 - 415 MHz	
2	Solenoid: $d_{\text{spule}} = 6.5 \text{ mm}$ , $d_{\text{probe}} = 5 \text{ mm}$ , $l = 15 \text{ mm}$ , $w = 1 \times 8$	PW90(B/2,200W) = $2.7 \mu\text{s}$ TB (leere Spule) = <b>380 - 420 MHz</b>	
3	Solenoid: $d_{\text{spule}} = 6.5 \text{ mm}$ , $d_{\text{probe}} = 5 \text{ mm}$ , $l = 15 \text{ mm}$ , $w = 2 \times 4$	PW90(B/2,200W) = $5.3 \mu\text{s}$ TB (leere Spule) = <b>205 - 430 MHz</b>	
4	Solenoid: $d_{\text{spule}} = 11 \text{ mm}$ , $d_{\text{probe}} = 9 \text{ mm}$ , $l = 15 \text{ mm}$ , $w = 2 \times 4$	PW90(B/2,200W) = $6.0 \mu\text{s}$ TB (leere Spule) = 375 - 445 MHz	
5	Sattelspule: $d_{\text{spule}} = 12 \text{ mm}$ , $d_{\text{probe}} = 9 \text{ mm}$ , $l = 20 \text{ mm}$ , $w = 1$	PW90(B/2,200W) = $12.5 \mu\text{s}$ TB (leere Spule) = 390 - 445 MHz	nicht bestimmt
6	Sattelspule: $d_{\text{spule}} = 18 \text{ mm}$ , $d_{\text{probe}} = 15 \text{ mm}$ , $l = 30 \text{ mm}$ , $w = 1$	PW90(B/2,200W) = $30 \mu\text{s}$ TB (leere Spule) = 400 - 410 MHz	

Tabelle 4.4.1: Vergleich verschiedener Probenspulenmodule hinsichtlich Pulswinkel (PW90), Tunebereich (TB) und  $B_1$ -Feld-Homogenität



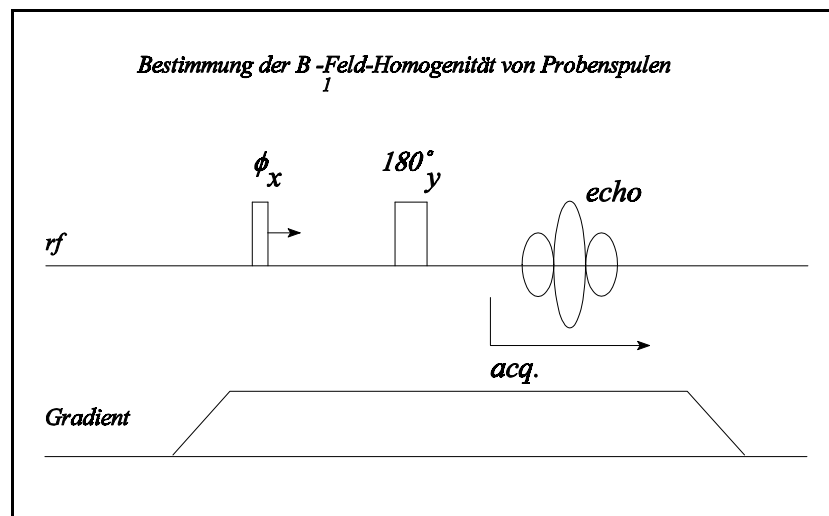


Abb. 4.4.2: Pulssequenz zur experimentellen Bestimmung der  $B_1$ -Feld-Homogenität von Probenspulen

Für die Bestimmung der  $B_1$ -Feld-Homogenität von Probenspulen gemäß Abbildung 4.4.2 ist zunächst die Bestimmung des mittleren "B/2-Pulswinkels" zur Definition des refokussierenden "B-Pulses" notwendig. Anschließend wird ein Satz von Echo's bei kontinuierlicher Variation des Pulswinkels  $N$  sowie angelegten Gradienten (in der Regel in Richtung der Längsachse der Probenspule) aufgenommen. Nach eindimensionaler Fouriertransformation der Echo's und anschließender 2D-Darstellung entstehen Bilder wie in Tabelle 4.4.1 dargestellt. Für diese Experimente wurden Probenröhrchen (entsprechend der Spulendurchmesser) mit 3 homogenen, gleichdicken und -breiten Gummistücken gefüllt. Der Abstand der äußeren Stücke von Rand zu Rand betrug stets 10 mm.

Die Bestimmung der  $B_1$ -Feld-Homogenität mit einer Flüssigkeitsprobe gestaltet sich durch die auftretende Selbstdiffusion im Gradienten mit verbundenem Signalverlust schwieriger. Sind allerdings detaillierte Aussagen über die räumliche Änderung des "B/2-Pulswinkels" von Interesse, sollte man die Experimente mit Substanzen wiederholen, die eine geringere NMR-Linienbreite aufweisen (diffusionsbehinderte Flüssigkeitsproben: z. B. pflanzliche Gewebe).

Folgende Aussagen dienen zur Bilderläuterung:

- ein Maximum des Signals in horizontaler Richtung (an einer vertikalen Stelle, an der sich Probenmaterial befand) entsteht, wenn ein Pulswinkel  $N$  eingestellt war, der einem  $(2n+1)$ -fachen "B/2-Pulswinkel" ( $n=0,1,\dots$ ) entsprach,
- treten die Maxima in horizontaler Richtung für jede vertikale Stelle an gleicher Position auf, ist das  $B_1$ -Feld der Spule weitgehend homogen,

- aus dem Abstand der Maxima läßt sich der "B/2-Pulswinkel" für jede Stelle innerhalb der Probenspule ablesen,
- die Stärke des B<sub>1</sub>-Feldes nimmt bei einfachen Solenoiden mit konstantem Windungsabstand wie zu erwarten nach außen hin ab,
- dieser Effekt ist nicht zu beobachten bei "Doppel-Solenoid-Spulen".

Die getesteten Vorgehensweisen beim HF-Spulenbau vergleichend gegenübergestellt erlauben folgende Aussagen.

- (1) Insbesondere großvolumige Probenspulen für große Frequenzen sind als "Doppel-" oder "Dreifachspulen" auszulegen. Die Vorteile liegen dabei vor allem in der Abstimbarkeit der Probenköpfe für unterschiedliche Probenmaterialien.
- (2) Die verschlechterten mittleren "B/2-Pulsbreiten" spielen bei der NMR-Bildgebung mittels "Fourier Imaging" in der Regel keine Rolle. Soll die Anregung des Spinsystems in Anwesenheit eines Gradienten (z. B. "Material Properties Imaging" (in Abschnitt 5. näher erläutert) mittels "Backprojection Imaging") erfolgen, so ist der Effekt der "Slice Selection" insbesondere für längere "B/2-Pulsbreiten" in Verbindung mit starken Gradienten zu beachten!
- (3) Die B<sub>1</sub>-Feld-Homogenität von "Doppelspulen" ist besser als die von nicht geometrie-optimierten Einfachspulen.

Nach einer 2DFT der Daten aus Tabelle 4.4.1 läßt sich aus den 2D-Spektren die lokale B<sub>1</sub>-Feldstärke direkt in Frequenzeinheiten ablesen.

Mit

$$\omega = 2\pi\nu = \alpha/\tau = \pi/(2 \cdot pw90) \quad (4.4.1)$$

folgt für die Länge eines 90°-Pulses:

$$pw90 = 1/(4 \cdot \nu) \quad (4.4.2)$$

Abbildung 4.4.3 und 4.4.4 veranschaulichen diese Aussage am Beispiel der Spulen 2 und 3 aus Tabelle 4.4.1. Die Signale bei F<sub>1</sub> = 0 kHz sind DC-Artefakte.

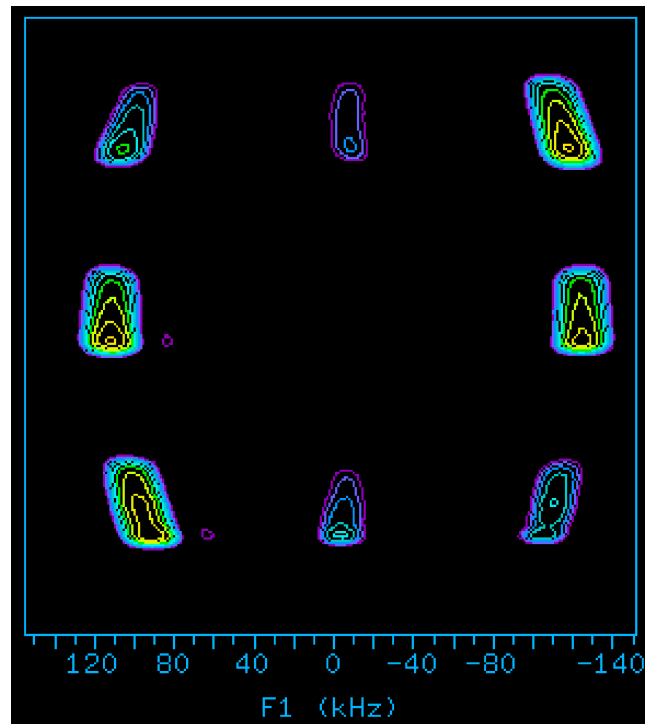


Abb. 4.4.3: "2D-Homogenitätsbild" einer einfach gewickelten Spule (1x8 Windungen)

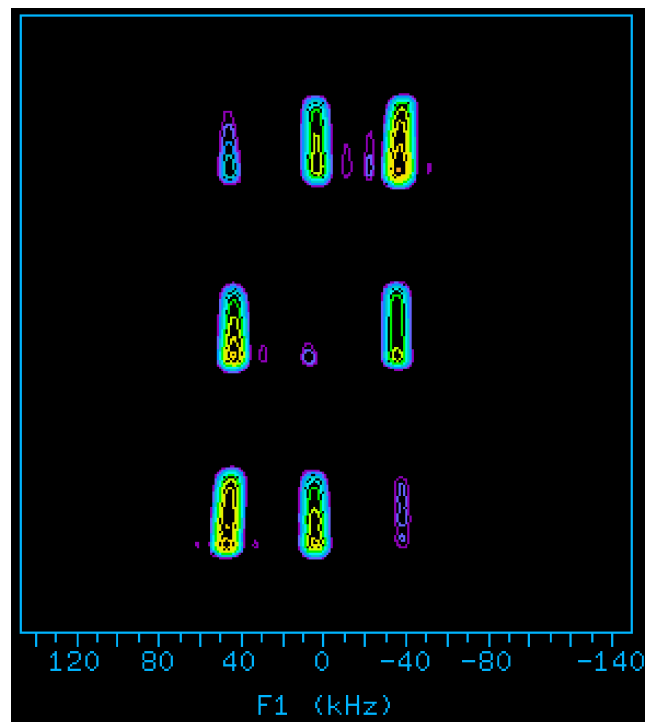


Abb. 4.4.4: "2D-Homogenitätsbild" einer doppelt gewickelten Spule (2x4 Windungen)

## 5. NMR-Micro-Imaging zur Aufklärung von Materialeigenschaften

### 5.1. Transversale Relaxation in polymeren Netzwerken

#### 5.1.1. Experimenteller Befund

Aufgrund ihres großen Dynamikbereiches sowie des oftmals beobachteten nichtexponentiellen Verlaufs bei "weichen" bis "mittelharten" Materialien, verursacht durch anisotrope molekulare Bewegungen, eignet sich insbesondere die Spin-Spin-Relaxation zur Ermittlung einer Vielzahl (auch makroskopischer) Parameter (z.B. Netzkettenmolmasse in polymeren Netzwerken). Abbildung 5.1.1 zeigt eine typische Relaxationskurve der transversalen  $^1\text{H}$ -Magnetisierung in einem Naturkautschukvulkanisat [Heu2, Sim1]. Deutlich erkennbar ist das (im Unterschied zu Flüssigkeiten) nichtexponentielle Relaxationsverhalten, welches in den folgenden Abschnitten Gegenstand der Diskussionen sein wird.

Da andere Kerne (außer  $^1\text{H}$ ) in der NMR-Bildgebung zur Aufklärung von Netzwerkeigenschaften aufgrund des deutlich reduzierten SRV bislang eine untergeordnete Rolle spielen, wird im folgenden nicht speziell auf diese eingegangen.

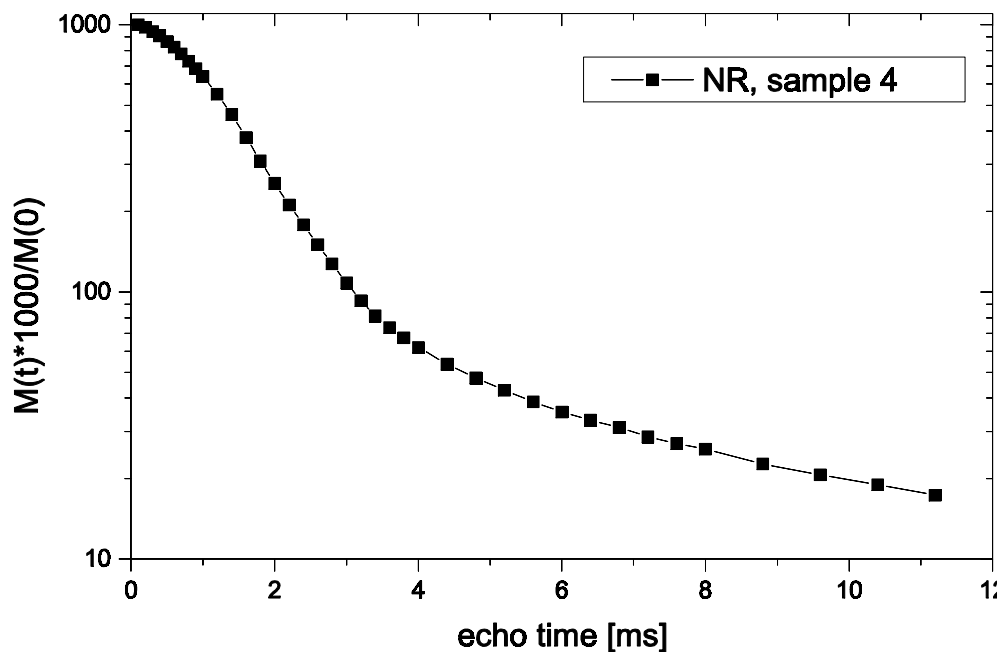


Abb. 5.1.1 : Typische Relaxationskurve der transversalen Magnetisierung in polymeren Netzwerken (Naturkautschukprobe)

### 5.1.2. Netzwerkmodell

Im allgemeinen geht man bei der Beschreibung der experimentellen NMR-Befunde von der Vorstellung aus, daß polymere Netzwerke aus unterscheidbaren Bestandteilen aufgebaut sind:

- beidseitig gebundene Netzketten (a),
- einseitig gebundene Kettenenden (b),
- unvernetzte Polymerketten und kleinere Moleküle durch Zusatzstoffe (c).

Dabei treten im Netzwerk sowohl chemische Vernetzungsstellen ("*Cross-links*") (x) als auch physikalische Verschlaufungen ("*Entanglements*") (y), die sich lockern und z.T. auflösen können, bewegungsbehindernd in Erscheinung. Abbildung 5.1.2 vermittelt eine Vorstellung über das verwendete Netzwerkmodell.

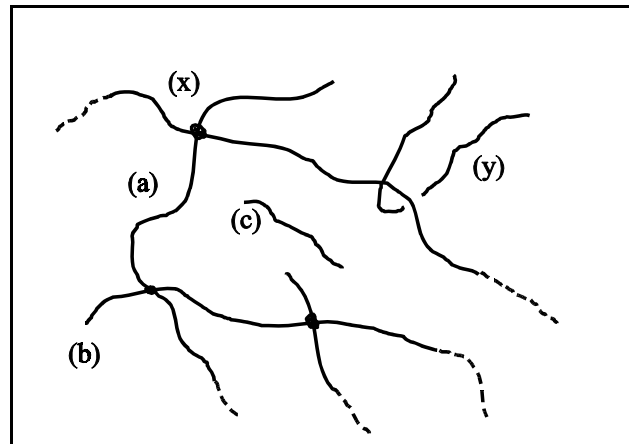


Abb. 5.1.2: Netzwerkmodell

Basierend auf dem sogenannten "Röhrenmodell" von de Gennes [deG1] ist im Hinblick auf NMR-Signal-modifizierende Bewegungen zum einen mit einer schnellen, segmentalen Bewegung innerhalb der Ketten zu rechnen, die aufgrund der Begrenztheit der Röhre und der Fixierung der Enden der Ketten an den Netzknoten bzw. Entanglements anisotrop sein sollte. Zum anderen werden "*Reptation*"-Bewegungen ("Pumpen" - Kettenfaltungsfluktuationen) und Röhrenerneuerungsbewegungen auftreten, die allerdings auf der Zeitskala der NMR nur sehr eingeschränkt zur Ausmittlung der Anisotropie der Segmentbewegung beitragen können.

Da für reale Netzwerke stets mit Verteilungen der mittleren Molmasse der Netzwerkbestandteile, einer inhomogenen Struktur des Netzwerkes, (lokalen) Einflüssen von Zusatzstoffen (z.B. Weichmachern, etc.) sowie Wechselwirkungen mit inneren (Füllstoffe) und äußeren Oberflächen zu rechnen ist, müssen Verteilungen von Korrelationszeiten der Bewegungen und Ordnungsparametern (Anisotropie) berücksichtigt werden.

### 5.1.3. Magnetisierungsabfall und Materialparameter [Fed1, Heu2, Sim1]

Ohne eine Beziehung zwischen dem Abfall der transversalen Magnetisierung und den technisch relevanten Netzwerkparametern, wie mittlerer Wert der Netzkettenmolmasse, Anteil an Kettenenden, Korrelationszeiten der Bewegungen, etc. wären die NMR-Daten kaum von Bedeutung. Aus diesem Grunde wird mit gewissen Modellüberlegungen versucht, diesen Zusammenhang herzustellen und die Methode der NMR (integral und orts aufgelöst) informationsbringend zur Aufklärung von Materialeigenschaften einzusetzen.

Im wesentlichen existieren zur Zeit zwei Modellvorstellungen zur Beschreibung von nicht-exponentiellen Relaxationskurven der transversalen Magnetisierung (siehe Abbildung 5.1.1). Gemein ist beiden, daß unter Vernachlässigung weiterer Wechselwirkungen die dipolare Wechselwirkung zwischen Spinpaaren als Ursache des Abfalls angesehen wird. Dabei wird einerseits von einer Verteilung der (dipolaren) Wechselwirkungen (Modell 1) ausgegangen, andererseits ist die Verteilung der Ketten-End-zu-End-Vektoren (Modell 2) die Ursache der Nichtexponentialität. Eigene Überlegungen, die eine Verteilung des noch einzuführenden Anisotropieparameters der segmentalen Bewegung als Ursache ansehen, werden im Anhang A3 als Modell 3 vorgestellt, da sie für Bildgebungsmethoden aus SRV-Gründen nicht anwendbar sind.

Ausgangspunkt aller hier vorgestellter Modelle ist die Annahme der Existenz einer sehr schnellen (Korrelationszeit der Bewegung  $\approx 10^{-8}$  s), aber anisotropen Segmentbewegung  $J_f$  innerhalb der Polymerketten. Diese schnelle Bewegung verursacht eine Reduzierung der Größe der dipolaren Wechselwirkung

$$\Delta_D = \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar}{4\pi r^3} \quad (5.1.1)$$

wie sie im starren Gitter meßbar wäre. Hierbei ist  $r$  der Abstand der koppelnden Kerne. Eine weitere Ausmittelung der dipolaren Wechselwirkung ist durch zusätzliche Bewegungen (langsamere Umlagerungsbewegungen der gesamten Kette, wie in Abschnitt 5.1.2 diskutiert) auf einer größeren Zeitskala möglich.

Die Korrelationsfunktion läßt sich als Ensemble-Mittelwert des Produktes der Stärke der dipolaren Wechselwirkung  $\Delta(t_0)$  zur Zeit  $t_0$  und der Stärke der dipolaren Wechselwirkung  $\Delta(t_0+t)$  zur Zeit  $t_0+t$  des gleichen Spinpaares definieren:

$$G_\omega(t) = \langle \Delta \omega(t_0) \cdot \Delta \omega(t_0+t) \rangle \quad (5.1.2)$$

Abbildung 5.1.3 veranschaulicht die Abnahme von  $G_{\tau}(t)$  verursacht durch die schnelle segmentale Bewegung.

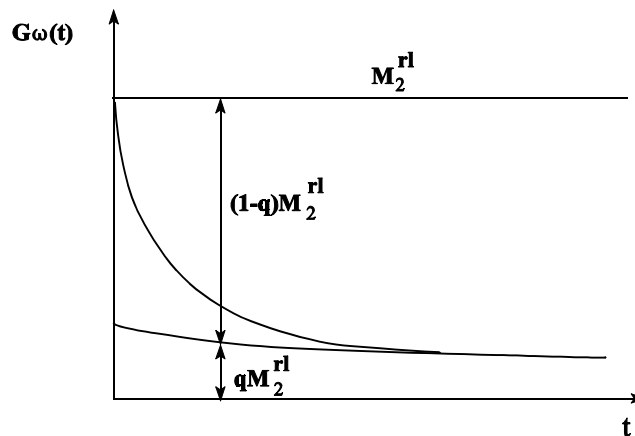


Abb. 5.1.3: Zeitlicher Verlauf der Korrelation bei Annahme einer schnellen anisotropen  $J_f$  und einer langsamen isotropen Bewegung  $J_s$

Zwischen dem in Abbildung 5.1.3 eingeführten zweiten Moment des starren Gitters  $M_2^{rl}$  und der Wechselwirkungsenergie  $\Delta_D$  besteht folgender Zusammenhang:

$$M_2^{rl} = \Delta_D^2 \quad (5.1.3)$$

$M_2^{rl}$  kann bei Polymeren weit unterhalb der Glastemperatur gemessen werden.

Der in Abbildung 5.1.3 eingeführte Parameter  $q$ , der den durch die schnelle anisotrope Bewegung nicht ausgemittelten Anteil am 2. Moment beschreibt, wird Anisotropieparameter der segmentalen Bewegung genannt. Mit einer isotropen segmentalen Bewegung ist somit ein  $q=0$  verbunden. Ein großes  $q$  ( $q \rightarrow 1$ ) bedeutet festkörperähnlicheres Verhalten.

### Modell 1

Die Existenz einer schnellen, anisotropen Segmentbewegung  $J_f$  und somit einer Restwechselwirkung  $qM_2^{rl}$  wird im allgemeinen anerkannt. Der Prozeß der Reduzierung von  $qM_2^{rl}$  durch weitere Bewegungen ist insbesondere für polymere Netzwerke nicht vollständig geklärt. Eine mögliche Erklärung besteht in der Annahme der bereits weiter oben erwähnten langsamen Kettenumorientierungsbewegungen mit einer Korrelationszeit  $J_s$ , die zur Änderung des Ketten-End-zu-End-Vektors in bezug auf das magnetische Feld führen. Diese Bewegungen erzeugen eine Verteilung der Zeitintegrale über die dipolare Wechselwirkung. Unter der Annahme, daß es sich hierbei um eine Gauss-Verteilung handelt und daß die Korrelationsfunktion exponentiell ist, erhält man als Funktion zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der Magnetisierung folgenden Zusammenhang

$$M(t) = \exp\left[-\frac{t}{T_2} - qM_2^{rl} \tau_s^2 f\left(\frac{t}{\tau_s}\right)\right] \quad (5.1.4)$$

mit  $f(t/J_s) = \exp(-t/J_s) + (t/J_s) - 1$  und  $T_2 = 1/(M_2^{rl} \mathcal{J}_f)$ .

Insbesondere für den Einsatz der Funktion in der NMR-Bildgebung sind einige Vereinfachungen notwendig, da aufgrund der Ortsauflösung mit einem stark verschlechterten SRV pro Pixel (Voxel) gerechnet werden muß. Derartige Vereinfachungen sind:  $J_f \ll t$ ;  $J_s \ll t$  und  $q \ll 1$ . Unter Berücksichtigung eines Anteils  $B$  für die Kettenendsegmente, deren Bewegung in erster Näherung als isotrop angenommen wird, erhalten wir:

$$M(t) = A \exp\left[-\frac{t}{T_2} - \frac{qM_2^{rl} t^2}{2}\right] + B \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (5.1.5)$$

Dabei ist es von untergeordneter Bedeutung, ob es sich bei den langsamen Bewegungen um isotrope Bewegungen mit Blick auf das NMR-Meßfenster handelt. Für den Fall, daß es sich ebenfalls um eine anisotrope Bewegung handelt, verbleibt wiederum eine jedoch nochmals reduzierte Restwechselwirkung, die durch weitere Bewegungen (auf noch größeren Raummaßstäben) ausmittelbar ist.



Der Mittelwert der Netzkettenmolmasse  $M_c$  berechnet sich nach [Heu2] gemäß

$$M_c = \frac{3c_\infty M_{ru}}{10b(\sqrt{q}-\sqrt{q_0})} \quad (5.1.6)$$

Die verwendeten Bezeichnungen haben folgende Bedeutung:

- $c_4$  Anzahl der Rückgratbindungen in einem Kuhnschen Segment,
- $M_{ru}/N$  Molmasse einer Monomereinheit pro Anzahl der Rückgratbindungen,
- $q_0$  Korrekturwert des unvernetzten Polymers zur Berücksichtigung der physikalischen Verschlaufungen.

## Modell 2

Unter Verwendung einer Verteilung der Netzketten-End-zu-End-Vektoren im vernetzten Polymer lassen sich im Prinzip ähnliche Ergebnisse erlangen [Sot1]. Allerdings betrachtet man das System für größere Längenskalen als starres Gitter und vernachlässigt so die in Modell 1 eingeführte Korrelationszeit langsamerer Bewegungen  $J_s$ . Für stärker vernetzte Polymere ist diese Einschränkung sogar notwendig (siehe auch Vereinfachungen vor Gleichung 5.1.5). Trotz der unterschiedlichen Ausgangspunkte unterscheiden sich im allgemeinen die Werte für die mittleren Netzkettenmolmassen, die unter Anwendung von Modell 1 und 2 erhalten werden, nur gering.

## 5.2. "Material Properties Imaging" an Elastomeren unter Verwendung der transversalen Relaxation [Blü1, Blü4, Cha1, Haa1, Koe1, Kuh1, Lab1]

### 5.2.1. Bildgebungssequenzen

Als Kontrastparameter bei der NMR-Bildgebung an polymeren Netzwerken eignen sich neben der Spindichte vor allem die Relaxationszeiten ( $T_1$ ,  $T_{1K}$ ,  $T_2$ ,  $T_{1D}$ ), die chemische Verschiebung sowie die Linienaufspaltung bei Quadrupolkernen ( $^2\text{H}$ ) unter Orientierung [Hep1, Kli1]. Die Vielzahl von Parametern erlaubt Aussagen über das Bewegungsverhalten in einem großen Zeitbereich ( $10^{-2} \text{ s} < J_c < 10^{-12} \text{ s}$ ), in dem auch die typischen Bewegungen polymerer Materialien auf den unterschiedlichen Skalen, wie sie z.B. vom Reptation-Modell postuliert werden, enthalten sind.

Aufgrund ihres großen Dynamikbereiches nimmt die  $T_2$ -Relaxation eine Sonderstellung (auch im Hinblick auf NMR-Imaging) ein.

Dabei gibt es verschiedene Möglichkeiten, transversale Relaxation mit Bildgebung zu koppeln. Im Ergebnis erhält man eine Bildserie mit unterschiedlich  $T_2$ -gewichteten Bildern (eine Relaxationskurve für jedes Bildpixel). Der anschließende *Fit* jedes Pixels führt zu "Material Property Images", die orts aufgelöste Aussagen über Vernetzungsdichte, molekulare Beweglichkeit sowie Anteile an unterscheidbaren Komponenten (Netzketten, Kettenenden) ermöglichen.

Abbildung 5.2.1 zeigt eine Serie unterschiedlich stark  $T_2$ -gewichteter Spindichtebilder.

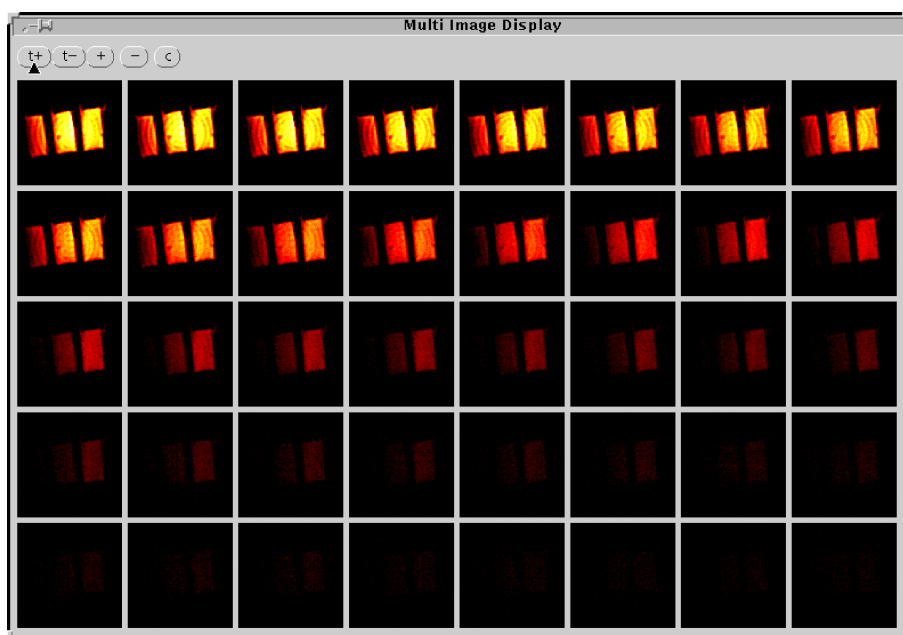


Abb. 5.2.1: Serie verschieden stark  $T_2$ -gewichteter Bilder von 3 Netzwerkproben unterschiedlicher Vernetzung

Eine Reihe von Pulssequenzen steht zur Auswahl. Dabei ist jedoch gewöhnliches *Fourier Imaging* aus mehreren Gründen nur bedingt einsetzbar:

- Probleme mit Gradientenschaltzeiten und -stabilität,
- Verlust der Informationen für kurze Echozeiten (da Phasengradient aufgrund seiner begrenzten Stärke eine endliche Wirkungszeit voraussetzt).

Im Ergebnis entstehen Bilder mit unterschiedlicher Ortsauflösung in der indirekten Dimension sowie zum Teil einem nicht zu vernachlässigenden Artefaktlevel.

Kombiniert man das gewöhnliche *Fourier Imaging* mit einem vorangestellten  $T_2$ -Filter, werden zumindest artefaktarme Bilder mit einer guten Ortsauflösung (üblicherweise kleiner  $50\ \mu\text{m}$ ) in der indirekten Dimension erreicht. Abbildung 5.2.2 zeigt die verwendete Pulssequenz sowie das  $T_2$ -gewichtete Spindichtebild für die kürzeste Echozeit  $J$ .

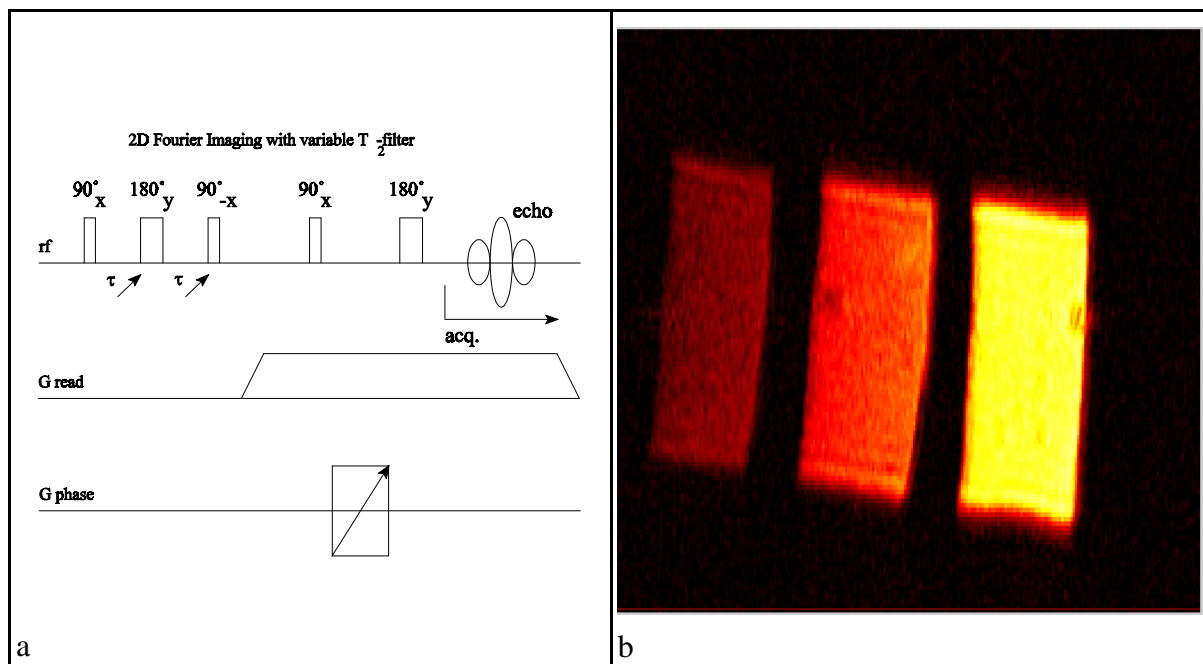


Abb. 5.2.2: Pulssequenz (a) und  $T_2$ -gewichtete Spindichtebild (unterschiedlich stark vernetzte NR-Proben, kürzeste Echozeit) (b) für *2D Fourier Imaging* mit variablem  $T_2$ -Filter

In Analogie zum *Fourier Imaging* kann man ebenfalls *Backprojection Imaging* mit einem vorangestellten  $T_2$ -Filter koppeln. Abbildung 5.2.3 zeigt die entsprechende Pulssequenz.

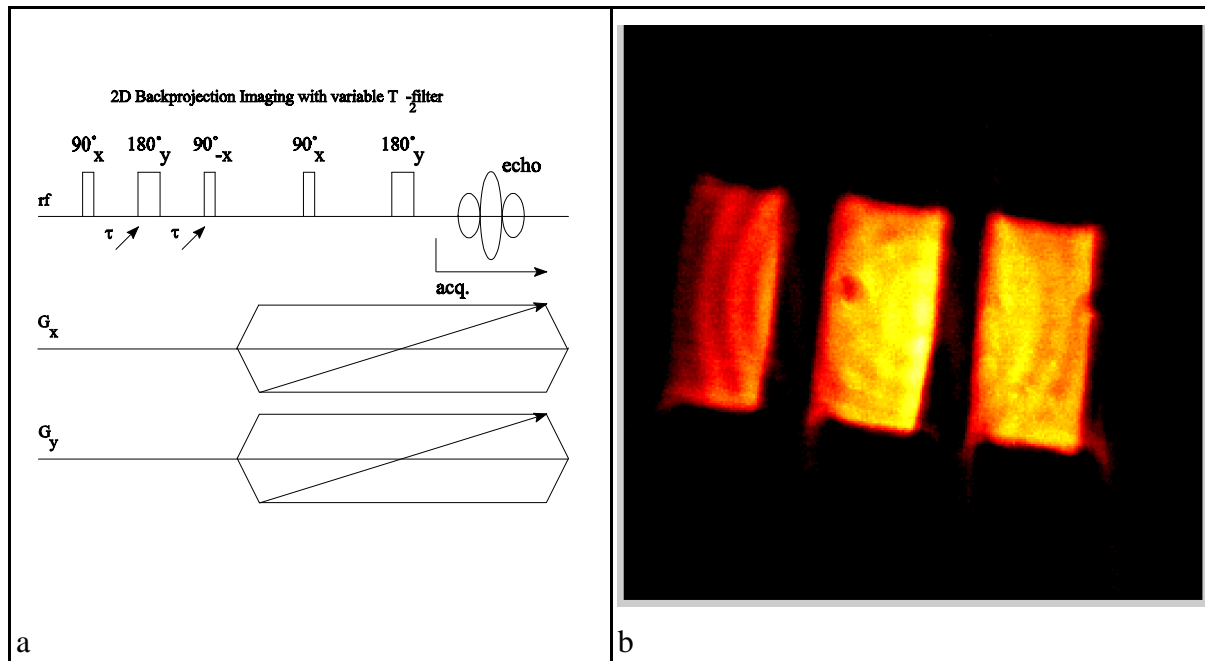


Abb. 5.2.3: Pulssequenz (a) und  $T_2$ -gewichtetes Spindichtebild (kürzeste Echozeit) (b) für *2D Backprojection Imaging* mit variablem  $T_2$ -Filter

In Abbildung 5.2.3b erkennt man deutlich die gegenüber Abbildung 5.2.2b reduzierte Ortsauflösung bei gleichzeitig erhöhtem Artefaktlevel. Insbesondere die zylindersymmetrische Intensitätsmodulation des *Backprojection*-Bildes ist deutlich erkennbar. Dieser Effekt beruht auf einer nicht vollständigen Akkumulation des gesamten Echos. Die Fouriertransformation eines unvollständigen Echos mit anschließender Magnituden-Berechnung im Algorithmus der "*Backprojection Reconstruction*" führt in den Profilen zu Basislinien, die sich durch Oszillationen auszeichnen. Mit anderen Worten: die Echozeit bei angelegten Gradienten war in Abbildung 5.2.3b etwas kurz gewählt. Damit sollte dem Verlust an Daten auf der Relaxationsachse vorgebeugt werden, denn festkörperähnliche Probenbestandteile sowie Bestandteile, die sich stark anisotrop bewegen, tragen bei langen Echozeiten nicht mehr zum Bild bei. Andererseits treten für alle durch unterschiedliche Echozeiten  $J$  (im  $T_2$ -Filter)  $T_2$ -gewichteten Bilder proportional zur Gesamtintensität gesehen die gleichen Intensitätsmodulationen auf. In den durch Kurvenanpassung erzeugten Material Property Images treten die Modulationen deshalb nicht auf. Eine Vereinfachung des *2D-Backprojection*-Experimentes mit variablem  $T_2$ -Filter wird in Abbildung 5.2.4 dargestellt.

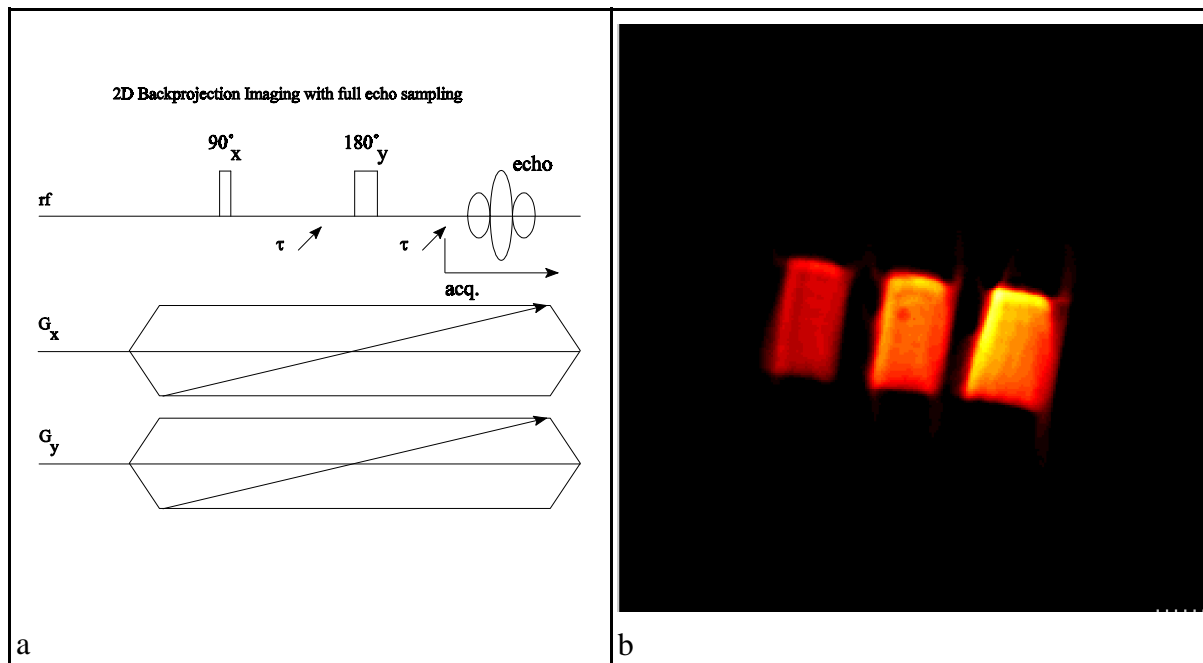


Abb. 5.2.4: Pulssequenz (a) und  $T_2$ -gewichtete Spindichtbild (kürzeste Echozeit) (b) für *2D Backprojection Imaging* mit "full echo sampling"

Abbildung 5.2.4b zeigt das dazugehörige  $T_2$ -gewichtete Spindichtbild für die kürzeste Echozeit. Auch in Abbildung 5.2.4b ist wieder die verminderte Ortsauflösung eines *Backprojection-Images* gegenüber *Fourier-Images* zu erkennen. Ein Grund hierfür ist die Verwendung von zwei frequenzkodierenden Gradienten gegenüber nur einem beim *Fourier Imaging* in Verbindung mit den relativ großen  $^1\text{H}$ -Linienbreiten, die man in polymeren Netzwerken vorfindet. Andere Ursachen für die eingeschränkte Bildqualität liegen im Algorithmus der gefilterten BP begründet, die zur Bilderzeugung angewendet wurde.

Der gemeinsame Nachteil der bislang vorgestellten Methoden, der Verlust des informations-tragenden, nichtexponentiellen Anfangs der Relaxationskurve der transversalen Relaxation für gummielastische Netzwerke, läßt sich durch eine Modifizierung des zuletzt vorgestellten Experimentes beseitigen. Anstelle der Aufnahme des gesamten Echos (zumindest nahezu vollständig) kann nach exakter Einstellung des Zeitpunktes des Beginns der Datenaufnahme auch die Aufnahme des (exakt) halben Echos erfolgen. Probleme, die durch eine notwendige lineare Phasenkorrektur des Signals entstehen würden, können so verhindert werden. Abbildung 5.2.5 zeigt die entsprechende Pulssequenz.

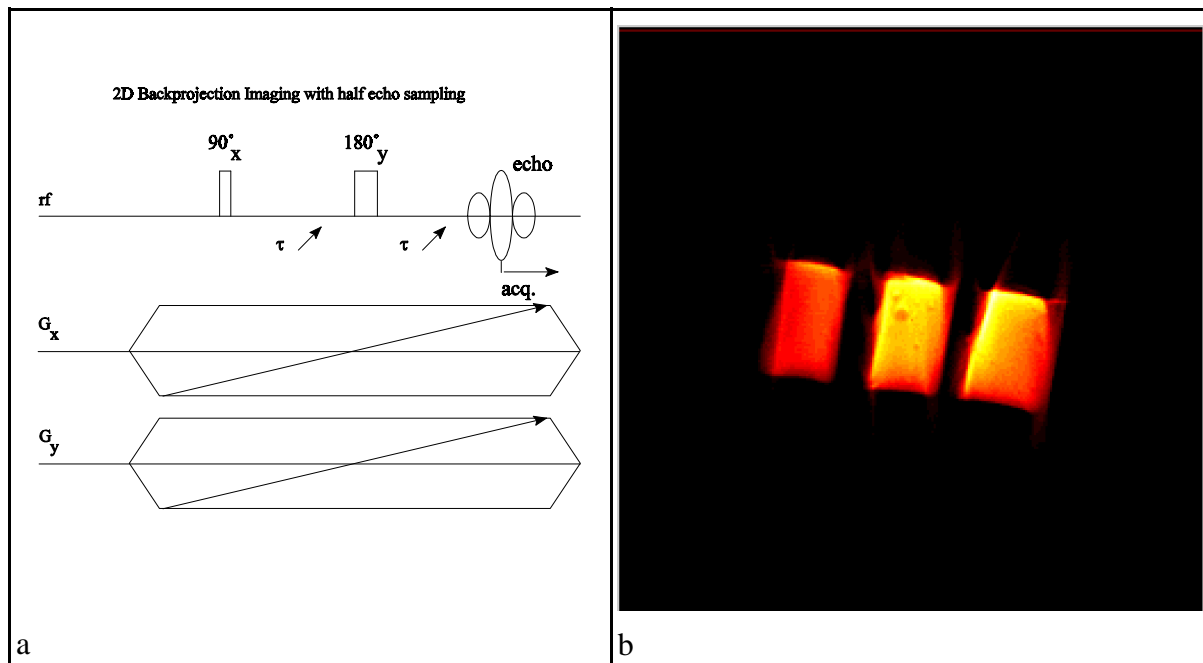


Abb. 5.2.5: Pulssequenz (a) und  $T_2$ -gewichtetes Spindichtebild (kürzeste Echozeit) (b) für 2D Backprojection Imaging mit "half echo sampling"

Das  $T_2$ -gewichtete Spindichtebild für 2D Backprojection Imaging mit "half echo sampling" ist in Abbildung 5.2.5b dargestellt. Zu erkennen ist das Wegfallen der zylindersymmetrischen Artefakte, die durch unvollständige Echoaufnahme beim "full echo sampling" entstanden waren. Zu bemerken ist weiterhin, daß die Justierung des zusätzlichen Delay's nur für relativ kurze Echozeiten und somit gutes SRV möglich ist. Für längere Echozeiten steigt der Artefaktlevel in den Spindichtebildern, verursacht durch zunehmende lineare Phasenprobleme, stark an. Auf der folgenden Tabelle werden die verwendeten Pulssequenzen mit ihren Vor- und Nachteilen vergleichend betrachtet. Keine Pulssequenz allein ist jedoch in der Lage, Ortsauflösung mit Relaxometrie in polymeren Netzwerken zufriedenstellend zu verbinden.

	<i>Fourier Imaging</i> mit T <sub>2</sub> -Filter	<i>BP Imaging</i> mit T <sub>2</sub> -Filter	<i>BP Imaging</i> mit "full echo sam- pling"	<i>BP Imaging</i> mit "half echo sam- pling"
<b>Experiment- Setup</b>	<b>einfach</b> Pulslänge, <i>Pre-emphasis</i> des Phasengra- dienten	<b>einfach</b> Pulslänge	<b>einfach</b> Pulslänge	<b>schwierig</b> Justierung des korrekten Daten- aufnahmestart- punktes
<b>Notwendige Rechenzeit</b>	<b>gering</b> 2DFT	<b>mittel</b> FT, MC, HT, Filter, IHT, 2DBP	<b>mittel</b> FT, MC, HT, Filter, IHT, 2DBP	<b>lang</b> FT, konstante Phasenkorrektur, HT, Filter, IHT, 2DBP
<b>Artefakt-Level in den Spin- dichtebildern</b>	<b>gering</b>	<b>erhöht</b>	<b>erhöht</b> insbesondere für große Echozeiten (schlechtes SRV)	<b>erhöht</b> zunehmend linea- re Phasenfehler für größere Echozeiten
<b>Ortsauflösung</b>	<b>hoch</b>	<b>gering</b>	<b>gering</b>	<b>gering</b>
<b>Fenster auf der Relaxations- zeitskala</b>	<b>klein</b> Verlust an Infor- mationen für schlecht und mit- tel bewegliche Probenanteile	<b>mittel</b> Verlust an Infor- mationen für schlecht bewegli- che Probenanteile	<b>mittel</b> Verlust an Infor- mationen für schlecht bewegli- che Probenanteile	<b>mittel</b> Verlust an Infor- mationen über gut bewegliche Probenanteile)
<b>Übereinstim- mung mit in- tegralen Daten (Relaxations- parameter)</b>	<b>schlecht</b>	<b>mittel</b>	<b>mittel</b>	<b>mittel</b>

Tabelle 5.2.1: Vergleich verschiedener Experimente auf ihre Anwendbarkeit zur orts aufgelösten Abbildung der transversalen Relaxation

### 5.2.2. Erweiterung des $T_2$ -Relaxationsfensters zu kürzeren Echozeiten in Verbindung mit NMR-Bildgebung

Wie in Abschnitt 5.2.1. erläutert wurde, existieren bei den vorgestellten Pulsfolgen insbesondere Defizite auf Seiten der Relaxometrie. So ist auf der Relaxationsachse entweder mit Fehlern im Anfangsabfall oder im Kurvenende zu rechnen. Dies führt zu zum Teil gravierenden Abweichungen zwischen (absoluten) Netzwerkparametern, die integral (über die gesamte Probe) gemessen wurden, mit den Werten aus dem "*Material Properties Imaging*". Das Problem tritt insbesondere bei Verwendung des *Fourier Imaging* auf.

Die folgende Abbildung vermittelt einen Eindruck über die anzutreffenden Abweichungen. Die integrale Kurve, meßbar mittels Hahnschen Spin-Echo bei Verwendung variabler Echozeiten, entspricht in sehr guter Übereinstimmung der Kurve, die aus vollen und leeren Quadraten gebildet wird.

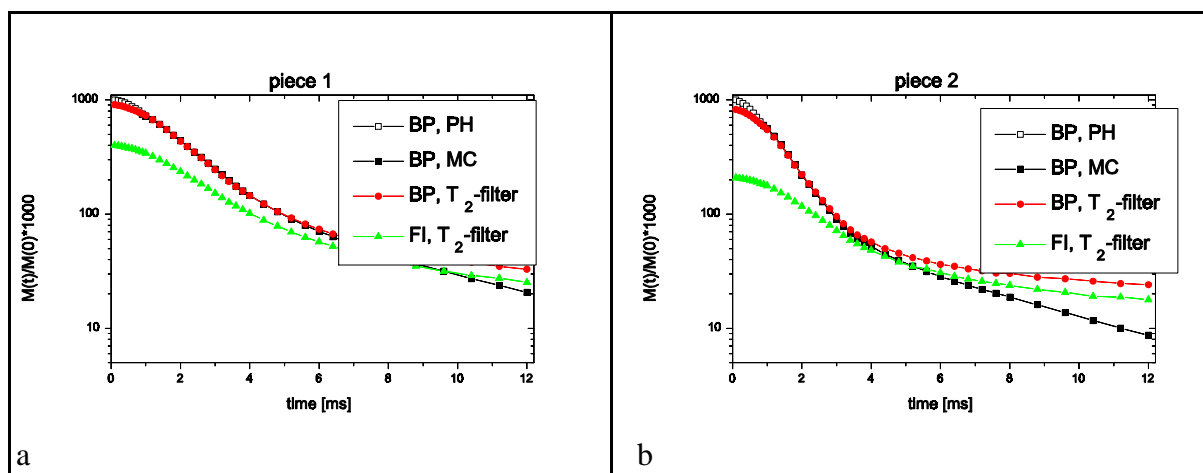


Abb. 5.2.6: Relaxationskurven der transversalen Magnetisierung, gemessen mit den unter 5.2.1 vorgestellten Verfahren: (a) schwach vernetzte Probe  
(b) stark vernetzte Probe

Es wird deutlich, daß die Abweichungen zwischen den Relaxationskurven mit zunehmender Härte der Probe (durch zunehmende Vernetzung) zunehmen.

Die gute Übereinstimmung zwischen der integralen Relaxationskurve und der Kombination aus BP-PH (*Backprojection* mit "*half echo sampling*") mit BP-MC (*Backprojection* mit "*full echo sampling*") legt die Kombination beider Techniken für die Bildgebung nahe.

Zu vermerken ist allerdings nochmals (siehe auch Abschnitt 5.2.1.), daß ein exaktes "*half echo sampling*" mit der dazu notwendigen Kalibrierung einer zusätzlichen Wartezeit nur für sehr gutes



SRV und somit für sehr kurze Echozeiten bei polymeren Netzwerken (typisch:  $< 500 \mu\text{s}$ ) gelingt. Genau aber dieses Zeitfenster auf der Relaxationszeitachse würde bei allen anderen Verfahren fehlen (MC BP) bzw. verfälscht ( $T_2$ -Filter) wiedergegeben !

kurze Echozeiten	lange Echozeiten
gefilterte 2D <i>Backprojection</i> mit " <i>half echo sampling</i> " nach exakter Bestimmung des Startpunktes der Datenaufnahme zur Vermeidung von Problemen mit linearer Phasenkorrektur der Signale	gefilterte 2D <i>Backprojection</i> mit " <i>full echo sampling</i> " und " <i>magnitude calculation</i> " bzw. gefilterte 2D <i>Backprojection</i> (MC) mit variablem $T_2$ -Filter

Tabelle 5.2.2: Kombination zweier Techniken zur exakten orts aufgelösten Relaxometrie (transversale Relaxation)

Nach erfolgter Fouriertransformation und konstanter Phasenkorrektur auf der einen Seite bzw. "*Magnitude Calculation*" auf der anderen, ist noch eine Anpassung der Profilintensitäten notwendig. Dazu werden auf die Daten für eine mittellange Echozeit beide Prozeduren angewendet und anschließend ein Skalierungsfaktor nach dem Kriterium der geringsten Summe der Abweichungsquadrate ermittelt, mit dem die verbleibenden Profile der "lang-Echo-Seite" angepaßt werden.

Die folgende Abbildung 5.2.7 veranschaulicht dieses Verfahren.

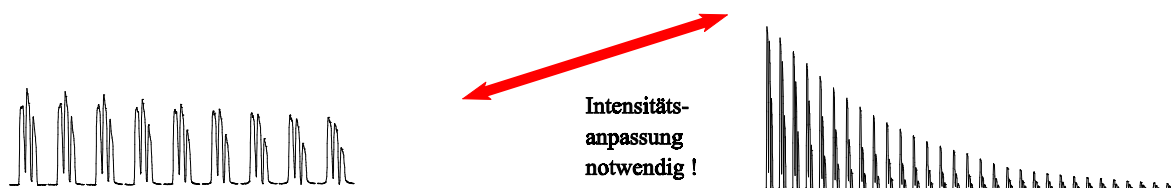


Abb. 5.2.7: Intensitätsanpassung zwischen phasenkorrigierten und MC-Profilen

<b><i>FID</i> (halbes Echo)</b> 3D Datensatz (1D Relaxation, 2D Imaging)	<b>ganzes Echo</b> 3D Datensatz (1D Relaxation, 2D Imaging)
<b>FT</b>	<b>FT</b>
<b>Phasenkorrektur der konstanten Phase</b> (automatisch)	<b>"Magnitude Calculation" (MC)</b>
<b>Intensitätsanpassung der Profile</b>	
<b>Hartley-Transformation, BP-Filter, inverse HT</b>	
<b>"2D Backprojection Reconstruction" (Methode: lineare Interpolation)</b>	
<b>Fit der Relaxationskurve für jeden Bildpunkt</b> (automatisch, mit nutzerkontrollierten Startwerten)	
<b>Parameterbilder</b>	

Tabelle 5.2.3: Ablauf der Datenauswertung für das Kombinationsexperiment

Tabelle 5.2.3 veranschaulicht noch einmal den Ablauf des "*Data Processing*" für die Kombination von phasenkorrigierten *Backprojection*-Profilen für kurze Echozeiten mit *MC-Backprojection*-Profilen für lange Echozeiten.

### 5.2.3. Ortsausgelöste Charakterisierung von Netzwerkparametern unter Anwendung des Kombinationsexperimentes (PH- und MC-Profile)

Verursacht durch die verhältnismäßig geringe Empfindlichkeit der NMR-Methode erreicht man in der  $^1\text{H}$ -Relaxometrie üblicherweise nur ein Signal-Rausch-Verhältnis von 1000 ... 10000. In der NMR-Bildgebung, wo die Gesamtsignalintensität auf mehrere räumliche Dimensionen mit möglichst hoher Ortsauflösung aufgeteilt wird, ist für vertretbare Meßzeiten nur noch ein SRV pro Bildpunkt (oder Voxel) in der Größenordnung 100 erreichbar.

Dieses reduzierte Signal-Rausch-Verhältnis erfordert eine Vereinfachung der in der Relaxometrie-Dimension anwendbaren Fit-Funktion. Modelle zur Interpretation der Relaxation der transversalen Magnetisierung, wie sie in Abschnitt 5.1. vorgestellt wurden, sollten also auf eine maximale Parameterzahl von 4-5 reduziert werden. Ansonsten muß der Anwender damit rechnen, daß die angepaßten Modellparameter nicht zuverlässig sind. Diese notwendige Reduzierung ist möglich, weil im Blickpunkt der NMR-Bildgebung oftmals nur qualitative Kontraste (z.B. Randschichten) stehen und eine nachfolgende Skalierung der Parameter anhand integral gemessener Größen erfolgen kann.

Für die Anpassung von in Abschnitt 5.2.1. beschriebenen Bildserien wurde die Gleichung 5.1.5 verwendet. Anzupassende Parameter sind also:  $qM_2$ ,  $T_2$ ,  $B/(A+B)$ .

Abbildung 5.2.8 zeigt die Parameterbilder, die nach einer Anpassung der Relaxation jedes Bildpunktes erhalten wurden. Bei den Proben handelte es sich um 3 unterschiedlich stark vernetzte (ungealterte) Naturkautschuk-Stücke.

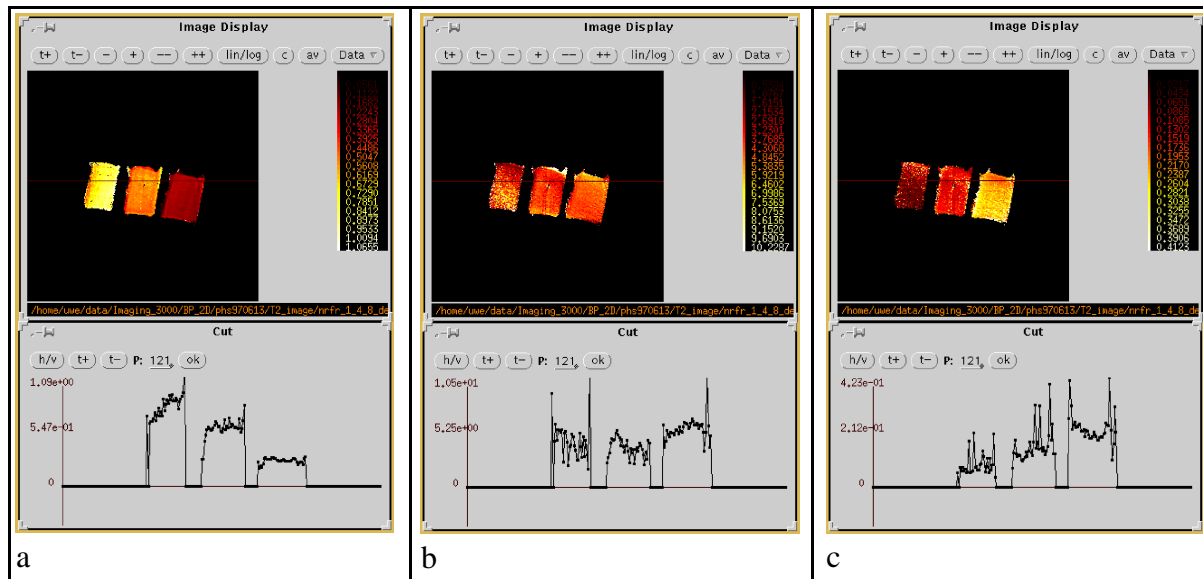


Abb. 5.2.8: Parameterbilder für 3 unterschiedlich stark vernetzte Naturkautschukvulkanisate  
(a)  $qM_2$ , (b)  $T_2$ , (c)  $B/(A+B)$

In Abbildung 5.2.8 (a) erkennt man deutlich die durch die stärkere Vernetzung (links) erhöhte Anisotropie der segmentalen Bewegung. Abbildung 5.2.8 (b) zeigt für die Korrelationszeit der segmentalen Bewegung kaum Unterschiede. Dieses Verhalten ist auch zu erwarten, da es sich bei der segmentalen Umorientierung um einen lokalen Prozeß handelt, der nur gering durch die Zunahme der Vernetzungsstellen bedingt wird. Abbildung 5.2.8 (c) wiederum belegt die Abnahme des Anteils an Kettenenden mit steigender Vernetzung.

#### 5.2.4. Untersuchungen zum Einfluß thermischer Alterung auf Netzwerkeigenschaften [Blü5, Knö1, Knö2, Sar1]

Die Alterung (chemisch, physikalisch) beeinflusst maßgeblich die Gebrauchseigenschaften von gummielastischen Materialien. Aus diesem Grunde wurde an einer definierten, technisch interessanten Probenserie, ortsaufgelöst die Veränderung der Netzwerkparameter unter Verwendung von Modell 1 aus Abschnitt 5.1.3. analysiert. Die Proben stellte freundlicherweise die Continental AG, Hannover, bereit. Die verwendete NMR-Pulssequenz "2D *Backprojection* mit vorgeschalteten  $T_2$ -Filter" ist begründet durch die Vielzahl der Proben und die leichtere Auswertbarkeit der Daten gemäß Abbildung 5.2.4 im Vergleich zu der in den Abschnitten 5.2.2 und 5.2.3 vorgestellten Methode. Die absoluten Fehler in den Netzwerkparametern, bedingt durch die verfälschten Relaxationsdaten (insbesondere für die ersten Zeitwerte) bei Anwendung der erwähnten Pulssequenz (siehe Abschnitt 5.2.2.), spielt nur eine untergeordnete Rolle, da zum einen im wesentlichen Kontraste gewünscht waren und zum anderen davon auszugehen ist, daß zumindest die Verhältnisse der einzelnen Parameter in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung und Alterungsgeschichte im Rahmen der Meßgenauigkeiten korrekt ausfallen sollten. Eine nachträgliche Skalierung gemäß integral gemessener Daten ist möglich.

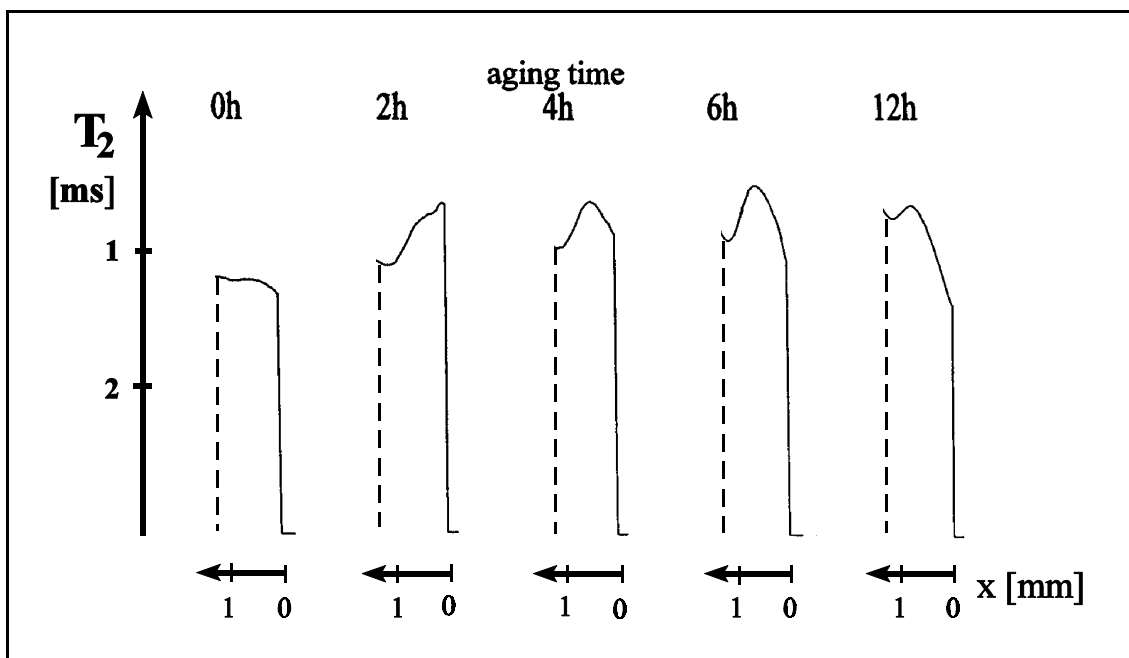


Abb. 5.2.9: Auftreten, Wanderung und Verschwinden von Randschichten in gealterten NR-Proben

Aus eigenen Voruntersuchungen waren bereits Auftreten, Wanderung und Verschwinden von Randschichten in den Parameterbildern bekannt. Abbildung 5.2.9 verdeutlicht dies an  $T_2$ -Profilen von in Luft bei 135°C gealterten, 50phr Ruß gefüllten Naturkautschukproben. Dargestellt ist jeweils das 1D- $T_2$ -Bild von nur eine Probenseite.

Die Zusammensetzung der bereits erwähnten Probenserie der Continental AG ist nachfolgender Tabelle zu entnehmen:

Bezeichnung	c109	c110	c111	c112	c113	c114	c115	c116	c117	c119
E-SBR	90	-	90	-	90	-	90	-	100	-
S-SBR	-	90	-	90	-	90	-	90	-	100
cb.N121	50	50	80	80	-	-	-	-	-	-
silicaVN3	-	-	-	-	44	44	70	70	-	-

Tabelle 5.2.4: Probenzusammensetzung (Angaben in phr)

Die in Tabelle 5.2.5 gezeigten Parameterbilder für  $qM_2$ ,  $T_2$  sowie den relativen Kettenendenanteil zeigen stets drei Probenstücke mit den Maßen von ca. 4mm\*2.5mm. Von links nach rechts sind die Proben jeweils 0 min, 300 min und 1070 min in Luft bei 150°C gealtert. Wie bereits in Abschnitt 5.2.3. bemerkt und erläutert, zeigen auch innerhalb dieser Probenserie für vergleichbare Proben die  $T_2$ -Bilder den geringsten Kontrast.

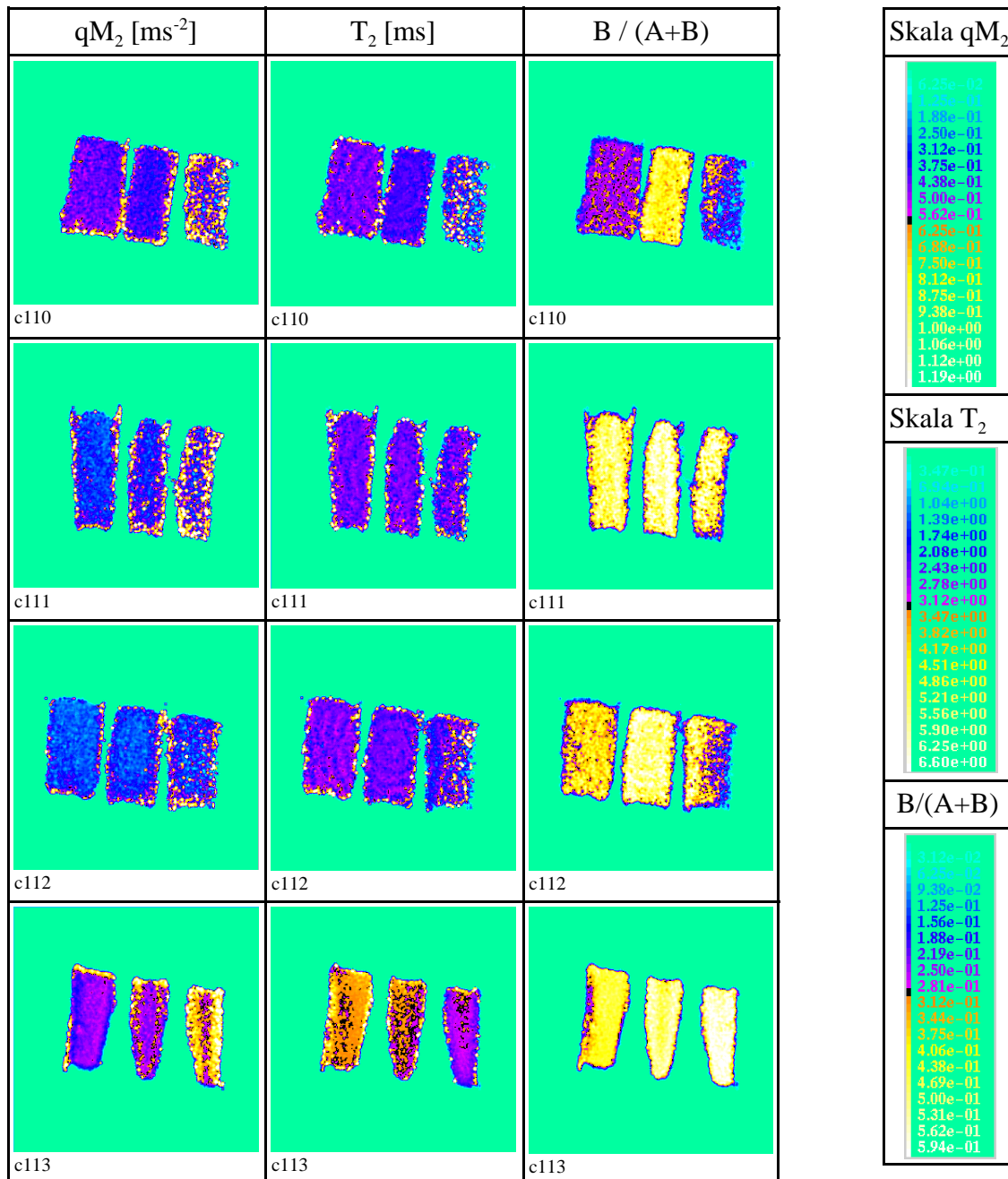
### **Welchen Einfluß hat die Menge an Silika-Füllstoff auf das Auftreten einer Alterungsrandschicht?**

Verglichen werden hierzu die  $qM_2$  - Bilder der S-SBR-Proben c119, c114 und c116. Deutlich erkennbar sind die bei der ungefüllten Probe auftretenden Randschichten mit fortschreitender Alterung (auch erkennbar im B/(A+B)-Bild). Diese Randschichten zeichnen sich durch erhöhten Vernetzungsgrad bei gleichzeitiger (!) Erhöhung des Anteils an freien Kettenenden aus. Dieses Bild entspricht dem in [Knö2] gefundenen Verhalten. Eine verstärkte Zugabe an Füllstoff verhindert, daß die Proben inhomogen werden.

Ähnliche Aussagen, wenngleich durch die gewählte Farbskala und den damit verbundenen Kontrast nicht ganz so deutlich werdend, können für die E-SBR-Proben c118, c113, c115 getätigt werden.

**Welcher Füllstoff (Ruß oder Silika) verhindert das Auftreten einer Alterungsrandschicht besser ?**

Alle Parameterbilder ( $qM_2$ ,  $T_2$ ,  $B/(A+B)$ ) zeigen deutlich, daß das Auftreten einer Randschicht durch die Zugabe von Ruß als Füllstoff stärker gehemmt wird als durch Silica. Bereits für geringere Mengen an Füllstoff sind keine Randschichten zu beobachten (c119, c110, c112).



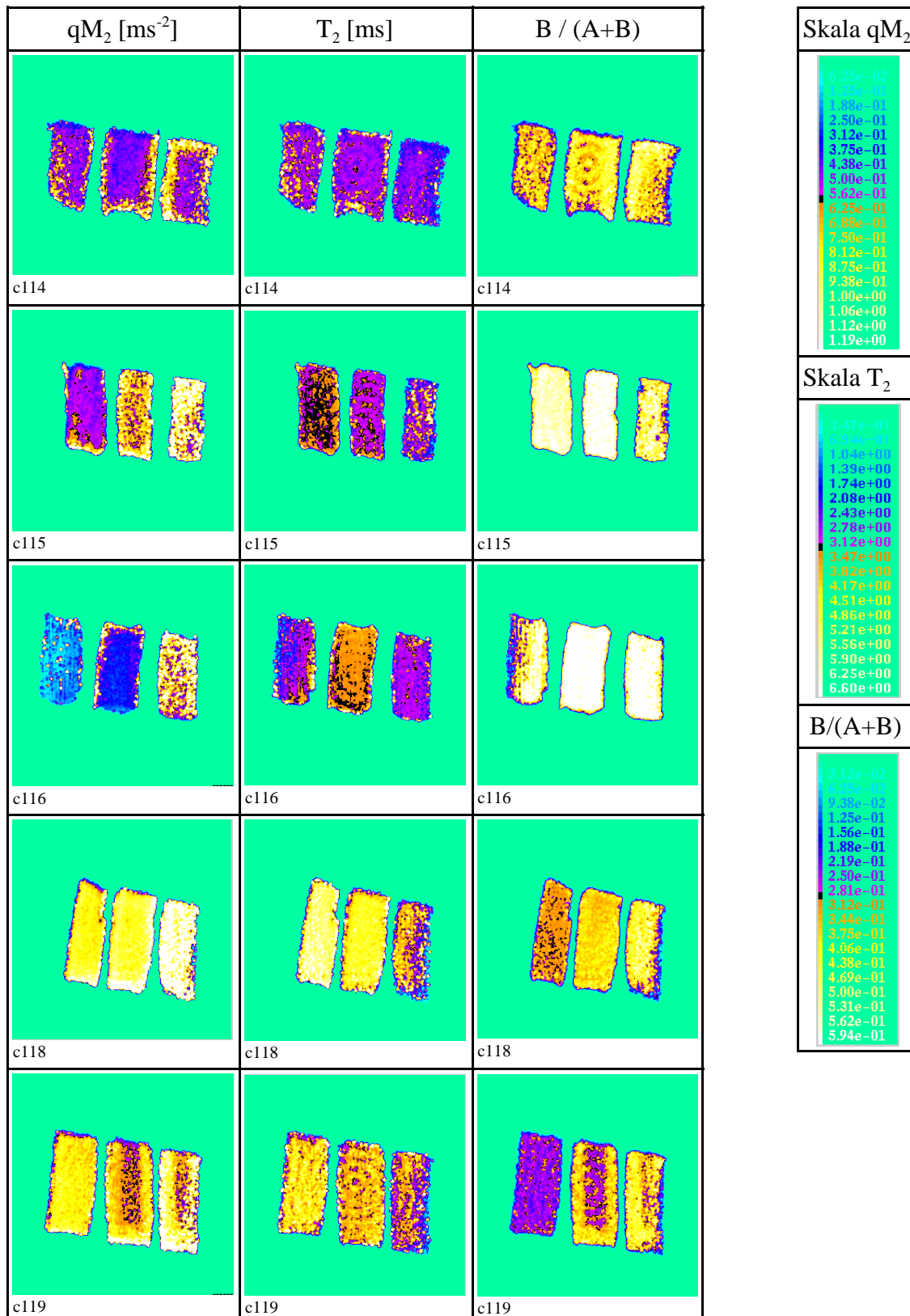


Tabelle 5.2.5: Parameterbilder zu den Proben aus Tabelle 5.2.4



**Welchen Einfluß hat die Alterungszeit auf die Netzwerkparameter?**

Die Antwort auf diese Frage hängt stark von der Probenzusammensetzung ab.

Generell ist zu bemerken, daß die mittlere Netzkettenmolmasse mit zunehmender Alterungszeit im Trend abnimmt (siehe anwachsendes  $qM_2$  bei c113, c115, c116, c118, c119). In rußgefüllten Systemen wird die Alterung durch Nachvernetzung gehemmt.

Die  $T_2$ -Bilder (segmentale Beweglichkeit) und die Bilder des relativen Kettenendenanteils zeigen zum Teil ein Anwachsen der Relaxationszeit für die mittlere Alterungszeit, gefolgt von einer erneuten Verringerung ( $T_2$ : c116;  $B/(A+B)$ : c110, c112, c115).

**Welchen Einfluß haben Temperatur und chemische Umgebung (Luft oder  $N_2$ ) auf die Alterung von Netzwerkproben ?**

Im allgemeinen wird zwischen "Soft Aging" und "Hard Aging" unterschieden, wobei letzteres insbesondere für höhere Alterungstemperaturen und längere Alterungszeiten einsetzt. Untersuchungen an anderen Probenreihen haben für gealterte Probenreihen zu folgendem Befund geführt:

- in Luft gealterte Proben zeigen (wie erwartet) deutlich stärker Alterungseffekte,
- der Alterungsprozeß geht oftmals zunächst mit einer Reduzierung der Netzknottedichte bei gleichzeitiger Abnahme des Netzkettenanteils einher,
- für höhere Temperaturen / längere Zeiten setzen Nachvernetzungsprozesse ein, die wahrscheinlich radikalischer Natur sind, jedoch nicht zu einem Ansteigen des Anteils an Netzketten führen (das Ergebnis ist in unserer Vorstellung ein stark inhomogenes Netzwerk mit Bereichen starker Vernetzung, die nur schwach in eine Gesamtstruktur integriert sind),
- $T_2$  und somit die Korrelationszeit der segmentalen Bewegung sind durch ihre "Lokalität" nur schwach alterungsabhängig,
- all diese Effekte lassen sich anhand der Parameter  $qM_2$ ,  $T_2$  und  $B/(A+B)$  nachvollziehen.

### 5.2.5. Untersuchungen zum Einfluß thermischer Alterung auf Quellungseigenschaften [Hal1]

Ziel der Untersuchungen, die 1995 noch als Gastmessungen am Fraunhofer Institut in St. Ingbert an einem Spektrometer VARIAN Unity 400 mit ungeschirmten Gradientensystem (50 G/cm) durchgeführt wurden, war die Charakterisierung des Einflusses von Alterungsrandschichten auf das Diffusionsverhalten von Lösungsmitteln. Der Versuchsaufbau ist Abbildung 5.2.10 zu entnehmen.

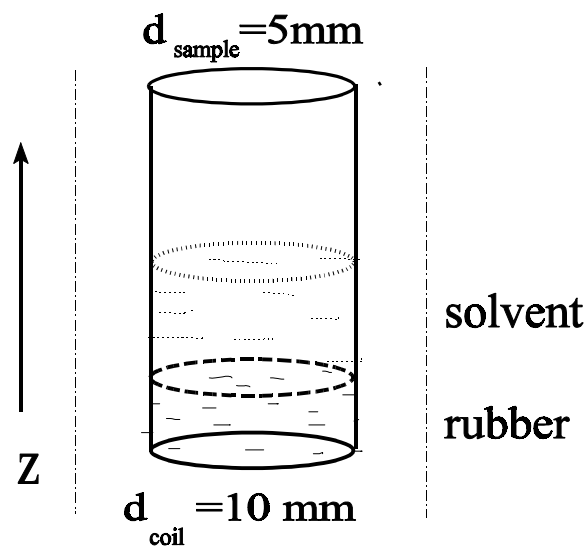


Abb. 5.2.10: Versuchsaufbau für das Diffusionsexperiment an gealterten Netzwerkproben

Das verwendete Quellmittel war deuteriertes Benzen. Die Proben wurden freundlicherweise von der Degussa AG bereitgestellt. Es handelte sich hierbei um 50phr rußgefüllte Naturkautschukproben N220. Die Proben waren wie folgt bei  $170^\circ\text{C}$  gealtert:

- (1) ungealtert, (2) 55 min., (3) 100 min., (4) 900 min..

Die Probendicke betrug ca. 3 mm. Die Probenstücke wurden mit einer Lochstanze genau an den Innendurchmesser 5 mm des Probengefäßes angepaßt, damit ein Vorbeilaufen des Quellmittels und somit ein seitliches Anquellen der Probe weitgehend ausgeschlossen werden konnte. Daß dieses Vorhaben nur teilweise realisiert werden konnte, ist in Abbildung 5.2.11 (Bild 2 und 3) zu sehen. Dargestellt als 2D-Plot ist in waagerechter Richtung das Probenprofil als  $T_2$ -Parameterprofil (aufgenommen in z-Richtung, links in Abbildung 5.2.11 ist oben in Abbildung 5.2.10) und in senkrechter Richtung eine Zeitachse von 2 min. bis 30 min. mit 0.5 min. Abständen. Die Datenaufnahme beginnt erst nach 2 min., weil diese Zeit benötigt wurde, den Probenkopf nach

Zugabe des Quellmittels in den Magneten zu bringen und abzustimmen. Eine direkte Zugabe des Quellmittels innerhalb des Magneten war nicht möglich. Innerhalb der 0.5 min. wurden für 20 Echozeiten die Probenprofile aufgenommen und später einer  $T_2$ -Analyse unterzogen.

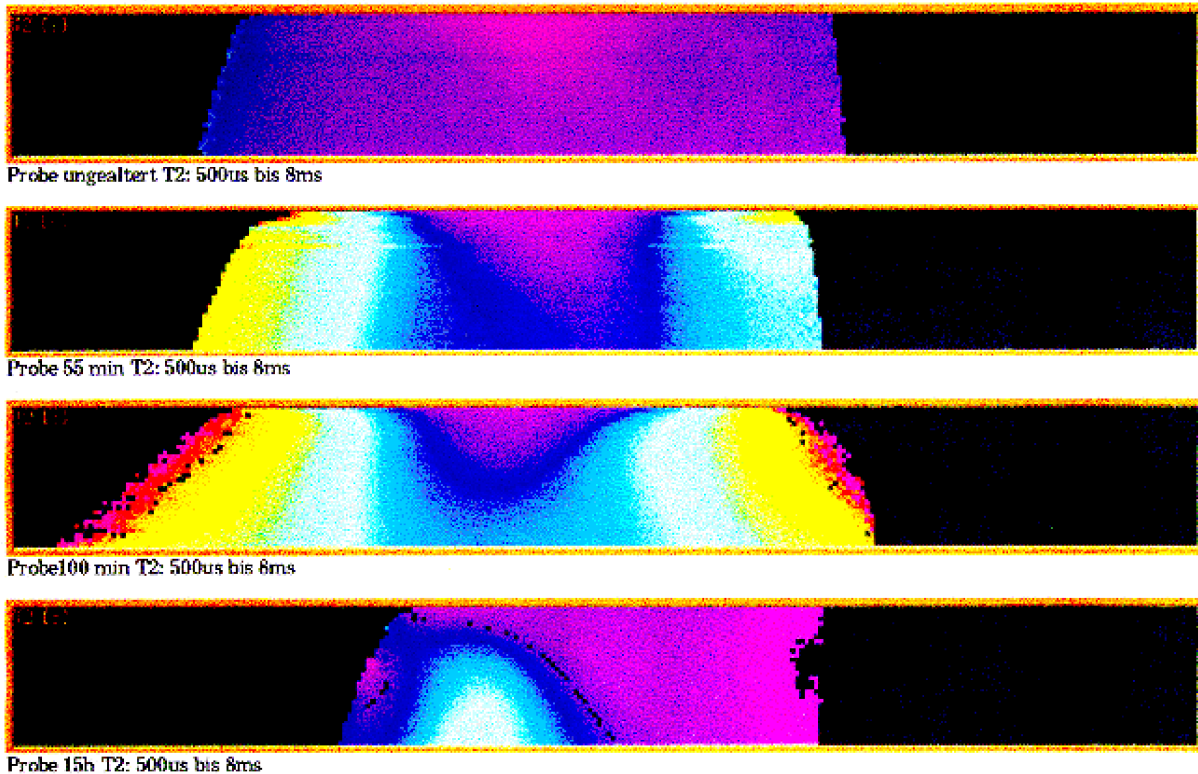


Abb. 5.2.11: Quellmitteldiffusion (deuteriertes Benzen) in gealtertem Gummi. Dargestellt sind in x-Richtung die  $T_2$ -Parameterprofile und in y-Richtung die zeitliche Änderung des Profils mit vorschreitender Quellung. Die Farbskala reicht von 500  $\mu$ s (dunkel) bis 8ms (hell) für  $T_2$ .

Wie bereits erwähnt, gelang die seitliche Abdichtung gegen das Quellmittel für die Proben (2) und (3) nicht. Dies erklärt die helle rechte Seite in Abbildung 5.2.11. Trotz dieser Einschränkung erkennt man in den Diffusionsbildern die Wirkung der Alterungsrandsschicht. Die in den Bildern (2) und (3) an den Rändern zu sehenden aufgehellten Bereiche (vergrößertes  $T_2$ , verursacht durch bessere und isotropere Beweglichkeit der Kettensegmente) korrespondieren mit einer verringerten Vernetzungsdichte, hervorgerufen durch Aufbrechen der Vernetzungstellen als Folge der harten ( $170^\circ$ ) thermischen Alterung. Für längere Alterungszeit gewinnen weitere Vernetzungsprozesse gegenüber den Vernetzungsstellen-vernichtenden Prozessen ein Übergewicht. Eine erhöhte Vernetzungsdichte ist das Resultat. Die Zunahme der Netzknoten erschwert das Eindringen des Quellmittels (Bild (4)).

### 5.3. Weitere Kontrastmöglichkeiten und Experimente

Im folgenden sollen einige Experimente vorgestellt werden, die sich ebenfalls zur orts aufgelösten Aufklärung von Struktur und Dynamik in technischen Materialien allgemein und gummielastischen Netzwerken im besonderen einsetzen lassen.

Bereits in Abschnitt 5.2. wurde des öfteren auf Probleme hingewiesen, Relaxationszeit-ungewichtete Spindichtebilder in Materialien mit relativ kurzen  $T_2$  zu erzeugen. Erst die Parameteranalyse einer Serie von unterschiedlich  $T_2$ -gewichteten Bildern ermöglichte eine Abschätzung des Spinanteils. Eine Möglichkeit der Bildverbesserung besteht in der Anwendung des "Single Point Imaging" (auch bekannt als "Constant-time Phase Encoding - Imaging").

#### **Constant-time Phase Encoding - Imaging** [Axe1, Gra2]

Abbildung 5.3.1 zeigt die Pulssequenz und ein "Constant-time Phase Encoding" - Image von 3 Gummistücken, die unterschiedlich thermisch gealtert wurden. Diese Art der Bildgebung wird für kurze Realisierungen von  $J$  (starke Gradienten !) nur relativ schwach durch eine  $T_2$ -Wichtung beeinflusst. Somit sollten alle Probenbereiche in etwa gleiche Bildintensität erzeugen. Der Abfall der Intensität auf der rechten Seite in Abbildung 5.3.1 wurde verursacht durch die  $B_1$ -Feld-Inhomogenität der Probenspule und der somit ungenügenden Anregung (kein  $90^\circ$ -Puls am Spulenrand, siehe auch Abschnitt 3.6.6. und 4.4.).

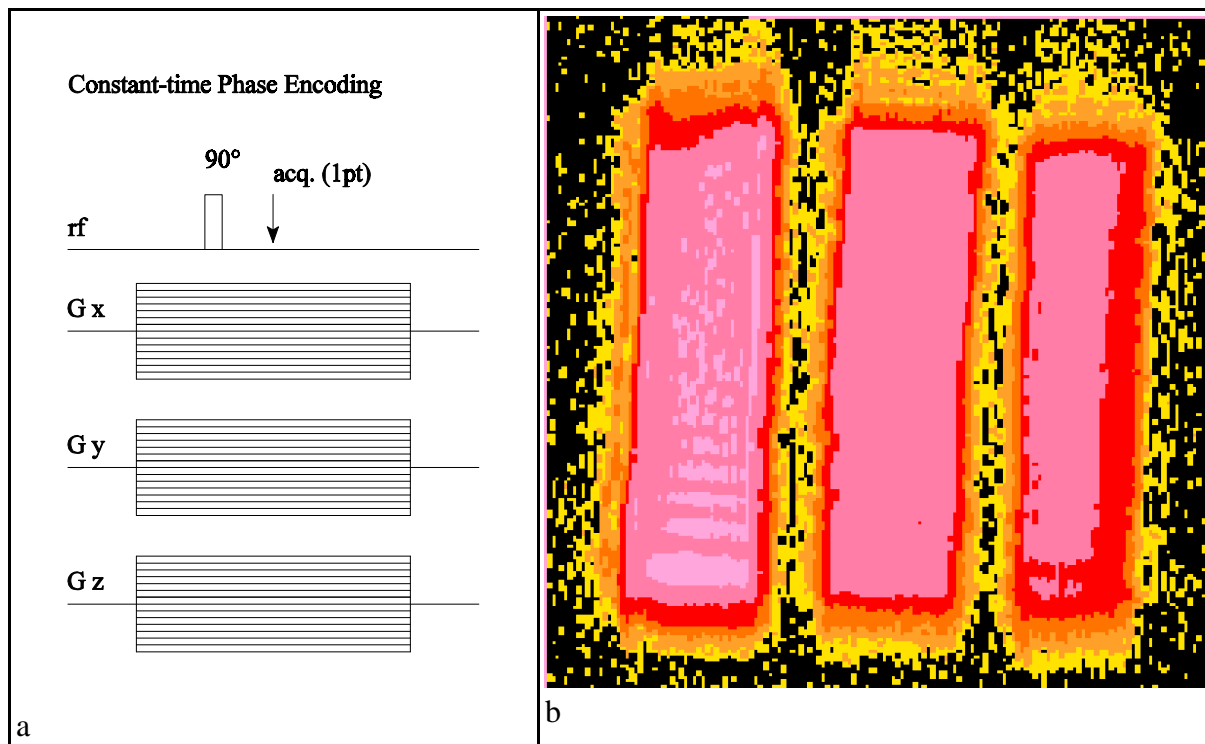


Abb. 5.3.1: Pulssequenz (a) für "3D Constant Time Phase Encoding Imaging" und Bild (b) für 2D CTPE von 3 unterschiedlich gealterten Gummistücken

### $T_1$ -Imaging und $T_{1k}$ -Imaging [Bar1]

In Abschnitt 5.1 und 5.2 wurde auf Vorteile der transversalen Relaxation gegenüber anderen Relaxationszeiten für das "Material Properties Imaging" hingewiesen. In der folgenden Tabelle 5.3.1 sollen unterschiedliche Parameterbilder auf ihre Aussagekraft bei der Beurteilung von Randschichten und Inhomogenitäten in Netzwerkproben hin beurteilt werden. Die abgebildeten Probenstücke sind dieselben wie in Abbildung 5.3.1.

	Pulssequenz	Spindichtebild	Relaxationszeit	Skale [ms]
$T_2$				<ul style="list-style-type: none"> <li>6.25e-02</li> <li>1.25e-01</li> <li>2.50e-01</li> <li>3.12e-01</li> <li>3.75e-01</li> <li>4.38e-01</li> <li>5.00e-01</li> <li>5.62e-01</li> <li>6.25e-01</li> <li>6.88e-01</li> <li>7.50e-01</li> <li>8.12e-01</li> <li>8.75e-01</li> <li>9.38e-01</li> <li>1.00e+00</li> <li>1.06e+00</li> <li>1.12e+00</li> <li>1.19e+00</li> </ul>
$T_{1k}$				<ul style="list-style-type: none"> <li>3.00e+00</li> <li>3.20e+00</li> <li>3.40e+00</li> <li>3.60e+00</li> <li>3.80e+00</li> <li>4.00e+00</li> <li>4.20e+00</li> <li>4.40e+00</li> <li>4.60e+00</li> <li>4.80e+00</li> <li>5.00e+00</li> <li>5.10e+00</li> <li>5.40e+00</li> <li>5.70e+00</li> </ul>
$T_1$				<ul style="list-style-type: none"> <li>7.68e+01</li> <li>1.024e+02</li> <li>1.280e+02</li> <li>1.536e+02</li> <li>1.792e+02</li> <li>2.048e+02</li> <li>2.304e+02</li> <li>2.560e+02</li> <li>2.816e+02</li> <li>3.072e+02</li> <li>3.328e+02</li> <li>3.584e+02</li> <li>3.840e+02</li> <li>4.096e+02</li> <li>4.352e+02</li> <li>4.608e+02</li> <li>4.864e+02</li> <li>5.120e+02</li> <li>5.376e+02</li> <li>5.632e+02</li> <li>5.888e+02</li> <li>6.144e+02</li> <li>6.400e+02</li> <li>6.656e+02</li> <li>6.912e+02</li> <li>7.168e+02</li> <li>7.424e+02</li> <li>7.680e+02</li> <li>7.936e+02</li> <li>8.192e+02</li> <li>8.448e+02</li> <li>8.704e+02</li> <li>8.960e+02</li> <li>9.216e+02</li> <li>9.472e+02</li> <li>9.728e+02</li> <li>9.984e+02</li> <li>1.024e+03</li> <li>1.050e+03</li> <li>1.076e+03</li> <li>1.102e+03</li> <li>1.128e+03</li> <li>1.154e+03</li> <li>1.180e+03</li> <li>1.206e+03</li> <li>1.232e+03</li> <li>1.258e+03</li> <li>1.284e+03</li> <li>1.310e+03</li> <li>1.336e+03</li> <li>1.362e+03</li> <li>1.388e+03</li> <li>1.414e+03</li> <li>1.440e+03</li> </ul>

Tabelle 5.3.1: Vergleich der Aussagekraft von  $T_2$ -,  $T_{1k}$ - und  $T_1$ -Bildern bei der Untersuchung von Randschichten an gealterten Netzwerkproben

Zu bemerken sind folgende Sachverhalte:

- (1) alle Spindichtebilder sind aufgrund der Pulssequenzen  $T_2$ -gewichtet,
- (2) Randschichten sind nur in den  $T_2$ - und  $T_{1k}$ -Bildern zu sehen,
- (3) das unterschiedliche SRV ist begründet in der Zahl der Akkumulationen und der Zahl der realisierten Relaxationsfilterwerte.

## 5.4. Diffusions- und Quellverhalten in anderen Polymermaterialien

[Erc1, Haf2, Ilg1, Kur1, Rit1]

### 5.4.1. Wassergele

Die zerstörungsfreie dynamische Untersuchung des Quellprozesses von Materialien ist eines der Hauptgebiete der NMR-Bildgebung auf dem Materialforschungssektor. Neuartige Gelmaterialien wie PVA/PAS (Polyvinylalkohol/Polyacrylsäure) und PNIPAAm (Poly-N-Isopropylacrylamid) stehen im Blickpunkt der Forschung und scheinen geeignet, pH-Wert- und temperaturgesteuerte Ventile bzw. "künstliche Muskeln" aufzubauen.

An zylinderförmigen Proben auf der Basis von PNIPAAm, die ein temperaturabhängiges Quellverhalten aufweisen, wurden Entquellprozesse mit  $D_2O$  und  $H_2O$  als Quellmittel zur Aufklärung von strukturellen und dynamischen Eigenschaften mittels NMR-Bildgebung beobachtet. Bekannt war, daß eine dramatische Veränderung der molekularen Beweglichkeit des Gelmaterials bei Erreichen einer "Sprungtemperatur" zu beobachten ist. Der Prozeß des fortschreitenden Herausdrängens des Quellmittels aus den Proben ist jedoch bislang weitgehend unerforscht.

Die Experimente verstehen sich als Voruntersuchungen für weiterführende Forschungsaufgaben. Die Proben wurden freundlicherweise durch Prof. Arndt, TU Dresden, zur Verfügung gestellt. Die verwendete Pulssequenz war "2D Fourier Imaging mit Slice Selection" (siehe Abbildung 2.2.5). Der Innendurchmesser des Probenröhrchens betrug 4 mm, die Schichtdicke jeweils ca. 500  $\mu m$ .

#### **Temperaturgesteuertes Entquellverhalten von "Wassergelen" in $D_2O$**

Zunächst sollte geklärt werden, inwieweit der Entquellprozeß bei Temperaturerhöhung mit einer "Sprungtemperatur" bei 33°C gekoppelt ist. Fragen zur Probenhomogenität spielten natürlich ebenfalls eine Rolle. Das Gel füllte im gequollenen Zustand das Röhrchen komplett aus.

Durch die Quellung mit  $D_2O$  widerspiegelt der Imagekontrast in Abbildung 5.4.1 ausschließlich die  $T_2$ -gewichtete Spindichtevertielung der Protonen des Gels (das Quellmittel ist nicht sichtbar).

Erklärungen zu Abbildung 5.4.1:

- (1) Die erwartete starke Abnahme der molekularen Beweglichkeit oberhalb 30°C ist deutlich erkennbar.
- (2) Die "Ei-Form" der ersten 4 Bilder ist verursacht durch ungenügend kalibriertes Verhältnis der Gradientenstärken (x,y).
- (3) Der "Bodensatzeffekt" (Gelkonzentration an Röhrchenunterseite höher als oben) verursacht eine erhöhte molekulare Beweglichkeit des Gels Röhrchenoberseite und somit

- die verstärkte Signalintensität im oberen Bildbereich.
- (4) Ein verändertes experimentelles *Setup* ermöglichte bei verringerter Ortsauflösung eine beschleunigte Bildaufnahme (ca. 1 min. für ein Bild) im Fall der Bilder 5 und 6. Diese kurze Aufnahmezeit unterstreicht den Effekt der “Sprungtemperatur” (die Ketten werden augenblicklich unbeweglich).
  - (5) Probeninhomogenitäten in Form von inhomogener molekularer Beweglichkeit des Gelmaterials bei Erreichen der “Sprungtemperatur” sind nur sehr schwach ausgeprägt.
  - (6) Entquellexperimente mit  $D_2O$  unter Anwendung von 2DFI mit “*Slice Selection*” erlauben aufgrund der starken Abnahme von  $T_2$  des Gelmaterials oberhalb  $30^\circ C$  keine Aussagen über die Dynamik der Wasserverdrängung aus dem Gelmaterial.
  - (7) Die Auflösung beträgt für die Bilder 1-4 ca.  $(30 \mu m)^2$ .

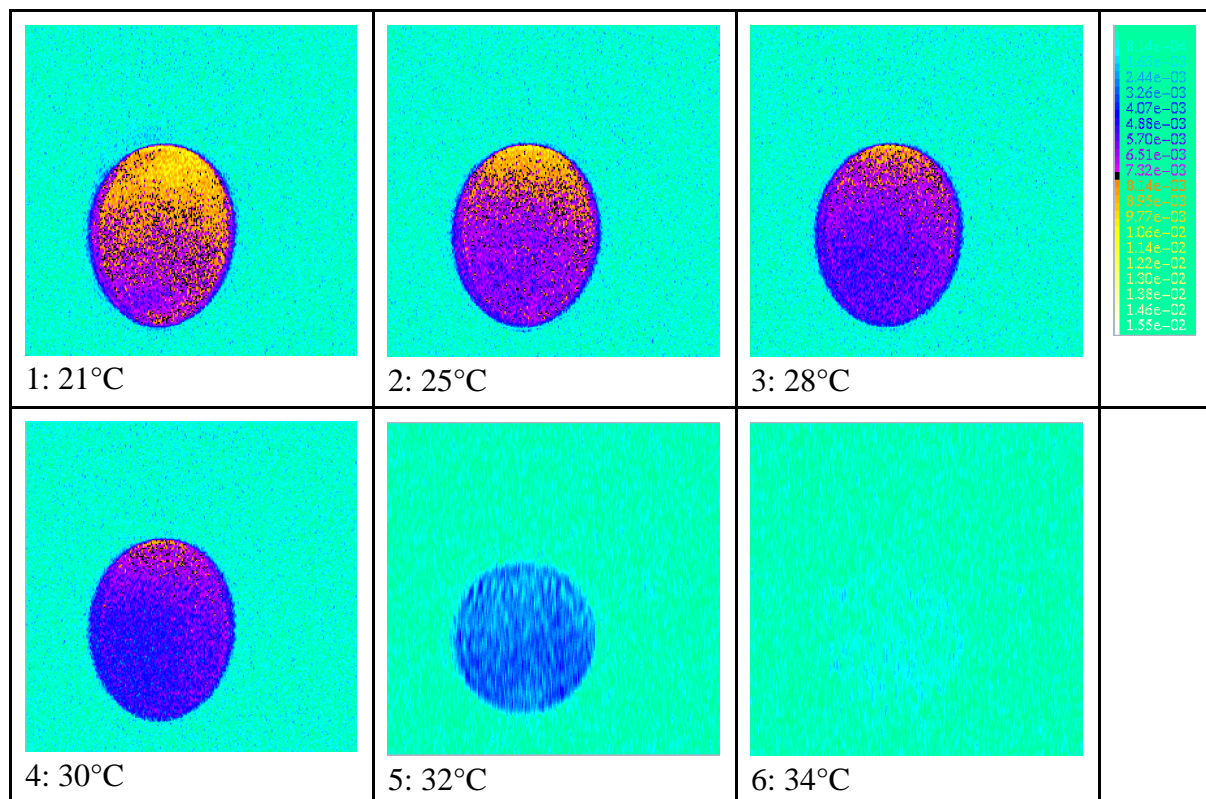


Abbildung 5.4.1: Temperaturabhängiges Entquellverhalten von “Wassergelen” in  $D_2O$



### Temperaturgesteuertes Entquellverhalten von “Wassergelen” in H<sub>2</sub>O

Entquellexperimente mit H<sub>2</sub>O als Quellmittel ermöglichen oberhalb der “Sprungtemperatur” mehr Aussagen über Probenstruktur (Hohlräume, Bereiche großer und kleiner Quellmitteldichte) und dynamische Prozesse (zeitlich fortschreitende Wasserverdrängung). Das Gel füllte im gequollenen Zustand nicht (!) das gesamte Röhrchen aus.

Der Imagekontrast widerspiegelt in Abbildung 5.4.2

- unterhalb ca. 32°C: T<sub>2</sub>-gewichtete Spindichte der <sup>1</sup>H des Gels und selbstdiffusions- und T<sub>2</sub>-gewichtete Spindichte der <sup>1</sup>H des H<sub>2</sub>O
- oberhalb ca. 32°C: selbstdiffusions- und T<sub>2</sub>-gewichtete Spindichte der <sup>1</sup>H des “freien” und des “gebundenen” H<sub>2</sub>O

Erklärungen zu Abbildung 5.4.2:

- (1) Die Bilder 1-26 zeigen gewichtete Spindichtebilder für den fortschreitenden Entquellprozeß mit stufenweise erhöhter Temperatur. Die Bilder 27-32 zeigen gewichtete Spindichtebilder für stufenweise erniedrigte Temperatur (siehe fortlaufende Zeit!).
- (2) Eine erhöhte Temperatur geht mit einer erhöhten Selbstdiffusivität des H<sub>2</sub>O einher. Außerdem besitzt “freies” Wasser eine höhere Diffusivität als bewegungsbehindertes H<sub>2</sub>O. Eine erhöhte Selbstdiffusion führt bei NMR-Bildgebung im allgemeinen zu einer Intensitätsabnahme in den Bildern. Das erklärt die reduzierte Bildintensität in den Bildaußenbereichen (“freies” Wasser) sowie die allgemeine Intensitätsabnahme bei erhöhter Temperatur. Durch verändertes experimentelles *Setup* (längere Echozeiten) ist die weitgehende Unterdrückung des “freien” Wassers möglich.
- (3) Die Entquellung der Proben läuft z.T. inhomog ab; es bilden sich Hohlräume bzw. Bereiche erhöhter H<sub>2</sub>O-Dichte und -Beweglichkeit.
- (4) Das “gebundene” Wasser wird erst nach einem langen Zeitraum (>1 Stunde bei stark erhöhter Temperatur) aus den Proben verdrängt. Der vollständige Prozeß liegt nicht innerhalb des gewählten Zeitregimes (siehe Bilder bei 40°C).
- (5) Die Abnahme des Probendurchmessers oberhalb 30°C und somit der Entquellprozeß ist gut sichtbar.

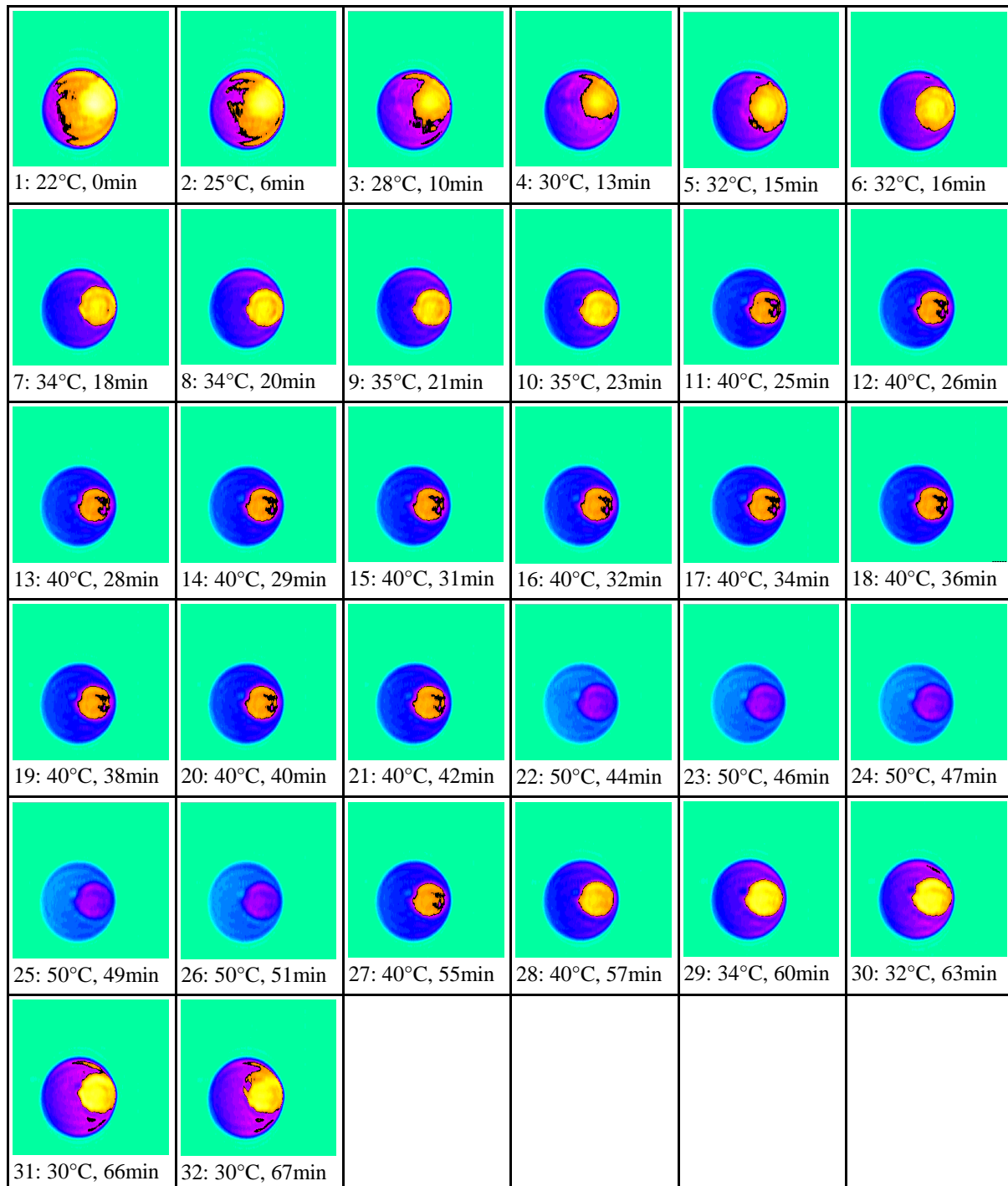


Abbildung 5.4.2: Temperaturabhängiges Entquellverhalten von “Wassergelen” in H<sub>2</sub>O

#### 5.4.2. Nematische Blockcopolymere

Ziel der Untersuchungen an nematischen Blockcopolymeren (Polyester mit Methylhydrochinon, PES-MHC) war die Sichtbarmachung von Quellungseigenschaften mittels NMR-Mikroskopie. Die Moleküle dieser flüssigkristallinen Proben richten sich bereits beim Abkühlen in Fließrichtung aus. Eine nochmalige Erwärmung und Verstreckung kann den Anisotropieeffekt verstärken. Die Proben wurden freundlicherweise durch Prof. Arndt, TU Dresden, zur Verfügung gestellt.

Der zeitliche Verlauf der Quellung der Proben mittels deuteriertem Chloroform bzw.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  sowohl senkrecht als auch parallel zur Streckrichtung stand im Blickpunkt des Interesses. Als Ergebnis zeigt sich ein unkontinuierliches Fortschreiten der Diffusionsfront. Bereiche starker Quellung sind durch "Kanäle" im relativ ungequollenen Material miteinander verbunden. Den Imagekontrast dieser Experimente bildet stets ein  $T_2$ -gewichtetes Spindichtebild der  $^1\text{H}$ -Kerne des Polymermaterials.

Die Abbildung der deuterierten Quellmittelmoleküle ist in Analogie zu den in Abschnitt 5.4.1. beschriebenen Entquellprozessen von  $\text{H}_2\text{O}$  bei Unterdrückung des Signals des noch in der flüssigen Phase befindlichen Quellmittels durch geeignetes experimentelles *Setup* (Abschwächung des Signals der "ungebundenen" Moleküle durch Selbstdiffusion im Gradienten für lange Echozeiten) möglich.

Abbildung 5.4.3 zeigt den Versuchsaufbau. Die zu quellende Probe befand sich mit einem Ende im deuterierten Lösungsmittel. Die Untersuchungen fanden in einer 10 mm-Sattelspule statt. Aufgrund der Blättchenform der Proben (Dicke  $< 1$  mm) wurde zur Bildgebung "*2D Fourier Imaging*" ohne Schichtselektion angewandt.

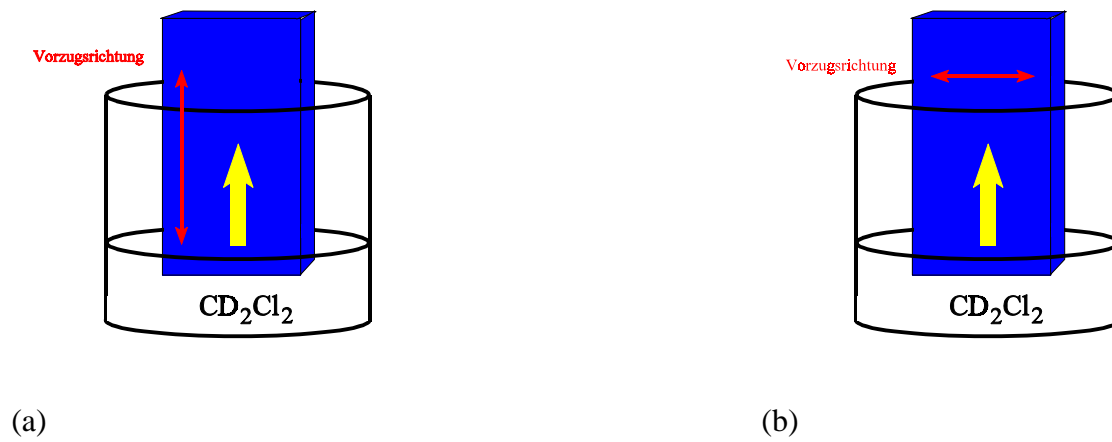


Abb. 5.4.3: Versuchsaufbau bei Diffusionsuntersuchungen an nematischen Blockcopolymeren  
 (a) Diffusion längs zur Vorzugsrichtung, (b) quer zur Vorzugsrichtung

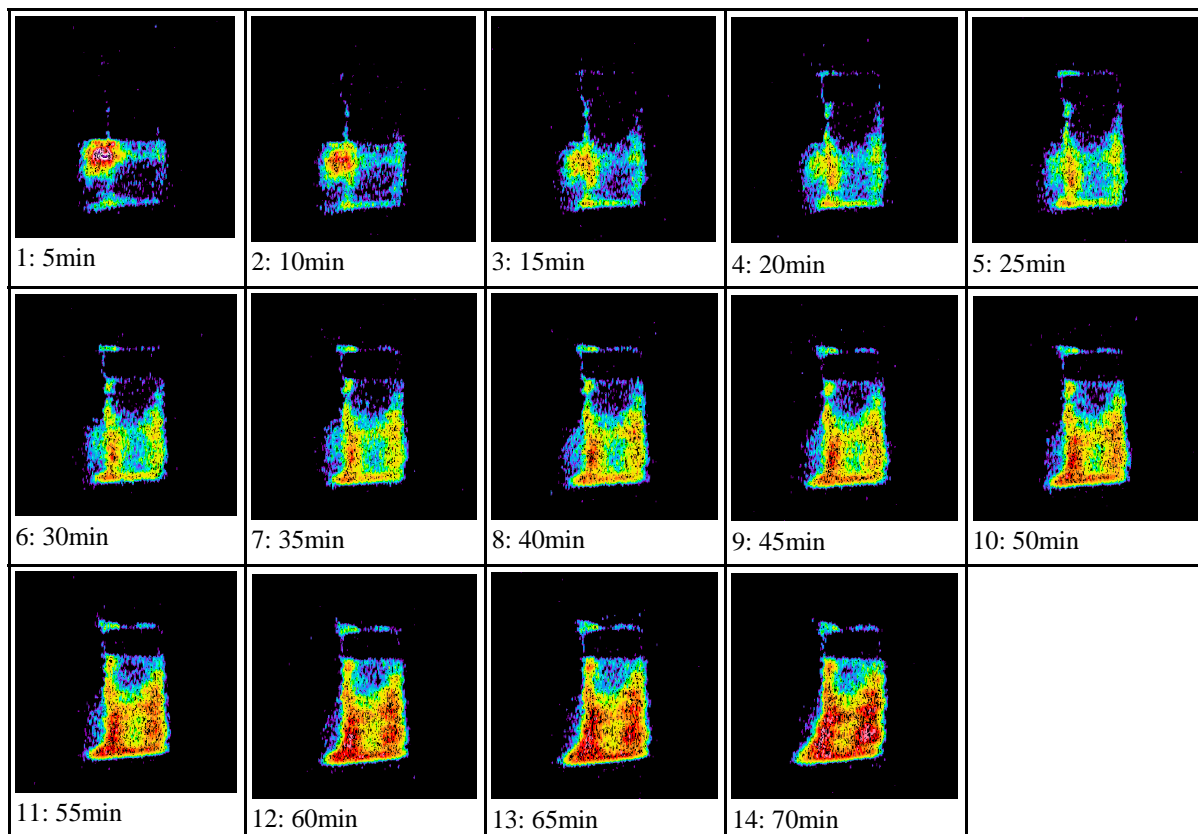


Abb. 5.4.4: Zeitlicher Verlauf der Quellung längs zur Vorzugsrichtung der ungestreckten Probe (nematisches Blockcopolymer) mittels  $CD_2Cl_2$ , (Zeiten nach Quellmittelkontakt)

Abbildung 5.4.4 zeigt den zeitlichen Verlauf des Vordringens des Lösungsmittels längs der durch den Herstellungsprozeß vorgegeben Vorzugsrichtung in die Probe.

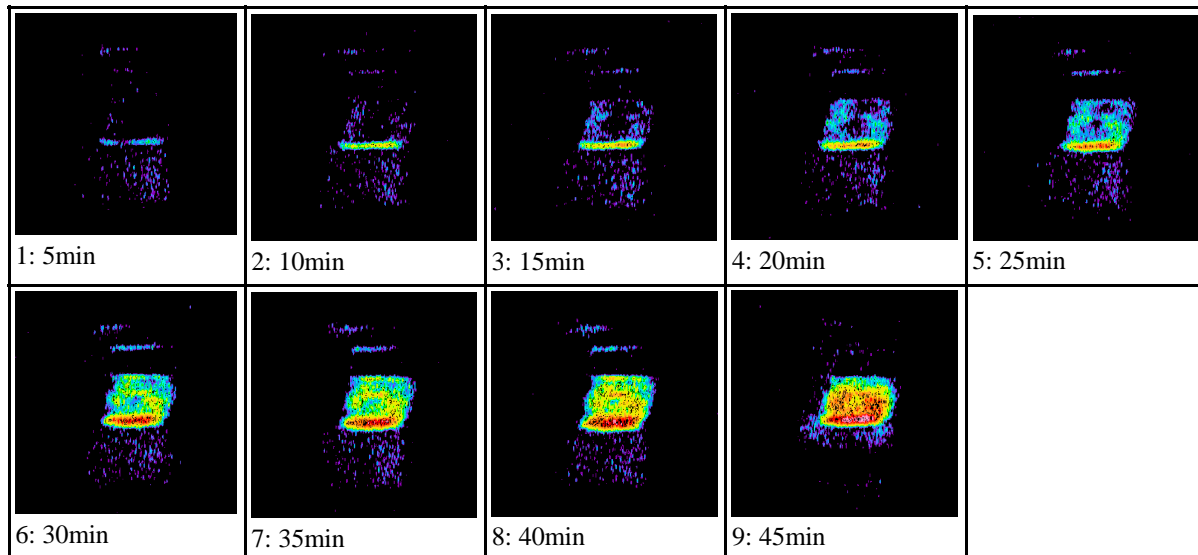


Abb. 5.4.5: Zeitlicher Verlauf der Quellung quer zur Vorzugsrichtung der ungestreckten Probe (nematisches Blockcopolymer) mittels  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Zeiten nach Quellmittelkontakt)

Aufgrund der verbesserten lokalen Beweglichkeit der Moleküle in Anwesenheit des Quellmittels vergrößert sich die Zeitkonstante der transversalen Relaxation. Im Ergebnis werden bislang unsichtbare Probenteile nunmehr sichtbar. Da die Proben eine relativ gleichmäßige Dicke aufweisen, können die Bilder als tatsächliche "Beweglichkeitsbilder" interpretiert werden. Deutlich erkennbar ist ein inhomogenes Voranschreiten der Quellungsfronten, verbunden mit Formveränderungen der Materials.

Abbildung 5.4.5 zeigt ebenfalls Inhomogenitäten. Allerdings erfolgte in dieser Versuchsreihe eine Untersuchung der Quellung quer zur Vorzugsrichtung. Es sind ähnliche Strukturen wie in Abbildung 5.4.4 zu erkennen. Senkrechte Bereiche guter Quellung liegen wie zu erwarten nun als waagerechte Bereiche vor.

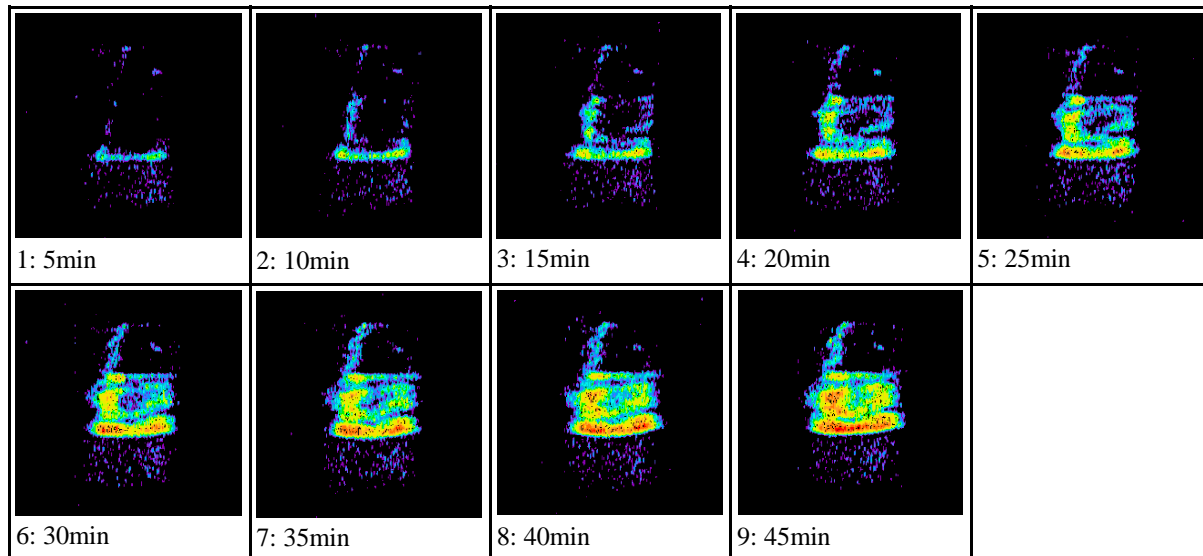


Abb. 5.4.6: Zeitlicher Verlauf der Quellung quer zur Vorzugsrichtung der gestreckten Probe (nematisches Blockcopolymer) mittels  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Zeiten nach Quellmittelkontakt)

Durch nochmalige Erwärmung mit anschließender Verstreckung der Proben lassen sich die Inhomogenitätseffekte noch verstärken (siehe Abbildung 5.4.6).

Ein weiterer Effekt, der sich in der Praxis kaum vermeiden läßt, ist das Auftreten von Benetzungseffekten. So "kriecht" Quellmittel zum Teil an der Oberfläche der Probenstücke empor und verursacht so eine Erweichung des Materials an Stellen, an denen durch Diffusion durch den Probenkörper noch kein Quellmittel angelangt sein sollte. In allen Abbildungen sind solche Effekte sichtbar.

## 6. *Fourier Imaging* an Phantomen und biologischen Objekten

### 6.1. *2D Fourier Imaging* an Phantomen

Im Verlauf der Konstruktion und des Aufbaus des NMR-Mikroskopes wurden selbstverständlich verschiedene Parameter der Vorrichtung (z.B. Gradientenstärke/Auflösungsvermögen, Gradienteneinschwingzeiten und Zeitkonstanz, Totzeit und Empfindlichkeit des Probenkopfes, etc.) an Standardproben getestet. Eine sehr nützliche Probe war dabei ein Kel-F-Phantom, dessen Bohrungen mit Pflanzenfett gefüllt waren. Kel-F selbst gibt kein NMR-Protonensignal, Pflanzenfett (Margarine) hat eine noch akzeptable  $^1\text{H}$ -Linienbreite und die signalgebenden Moleküle sind stark in ihrer Diffusivität eingeschränkt. Es entstehen keine Probleme durch Verdunstung des Probenmaterials (wassergefüllte Phantome).

Die Pulssequenz für das *Fourier Imaging* wurde bereits in Abschnitt 2.2. (Abbildung 2.2.5) eingeführt. Durch den refokussierenden  $180^\circ$ -Puls entsteht bei korrekt justierten Gradientenpulsen (Amplitudenanpassung des ersten  $G_{\text{read}}$  - Gradienten) zum Echozeitpunkt ein maximales Signal, das durch den Phasengradienten phasen- und amplitudenmoduliert wird.

In Abbildung 6.1.1 ist das verwendete Phantom skizziert.

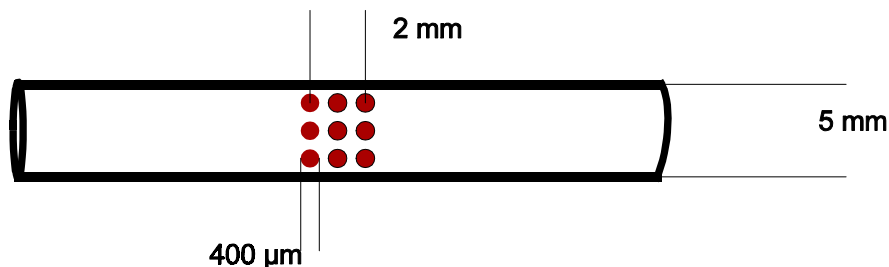


Abb. 6.1.1: Phantom für *2D Fourier Imaging*

Abbildung 6.1.2 zeigt eine “*Cross Section*” durch das Spindichtebild des Phantoms (Abbildung 6.1.3) in der indirekten (phasenkodierten) Dimension. Die abschätzbare Pixelauflösung ist kleiner ( $50 \mu\text{m}$ )<sup>2</sup>.

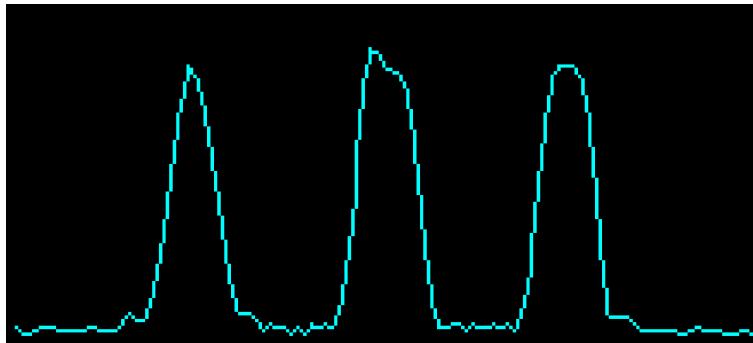


Abb. 6.1.2: "Cross Section" durch Spindichtebild des Phantoms

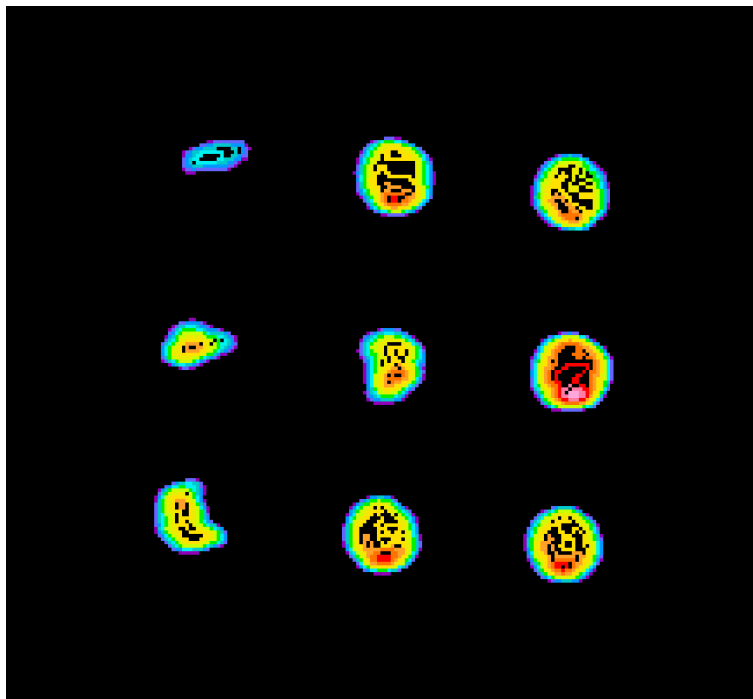


Abb. 6.1.3: 2D Fourier Image des mit Pflanzenfett gefüllten Phantoms (Abb. 6.1.2), geschätzte Pixelauflösung  $< (50\mu\text{m})^2$



## 6.2. Morphologie von Mutiliden mittels *2D Fourier Imaging* mit *Slice Selection* [Blü1, Cal2, Jag1]

Nachdem anfänglich biologische Proben (mit deren günstigen Bildgebungseigenschaften) ausschließlich für Testmessungen zur Überprüfung der Micro-Imaging-Einheit dienten, fanden im Verlauf der Arbeiten bereits Untersuchungen mit konkreten Fragestellungen statt. Diese Experimente sind als Vorarbeiten für die geplanten Untersuchungen an biologischen Geweben in Zusammenarbeit mit Medizinerinnen, Zoologen, Botanikern und Agrarwissenschaftlern der Universität Halle und anderer Institute zu verstehen. Unter anderem wurde die Einsetzbarkeit der Methode bei der Charakterisierung von Hohlräumen (Tracheen) im Leib von flügellosen Wespenarten (Mutilide) getestet.

Abbildung 6.2.1 zeigt einen Größenvergleich des Objektes mit einer Münze.



Abb. 6.2.1: Größenvergleich einer Mutilide mit einer Münze

Die Untersuchungen wurden an einem toten Tier durchgeführt (die Gliedmaßen sind entfernt und somit nicht im Bild zu erkennen). Die Experimente erfolgten mit Hilfe einer 5 mm-Solenoidspule.

Da bei biologischen Proben im Gegensatz zu Proben aus der Materialforschung nur selten (z.B. bei Pflanzenstengeln) eine Homogenität über eine Raumrichtung vorliegt, wurde mittels *2D Fourier Imaging* mit Schichtselektion (Abbildung 2.2.5) ein 3D-Datensatz des Objektes erzeugt. Normalerweise muß für die Datenaufnahme eines 3D-Datensatzes (verursacht durch die Wartezeit wegen der  $T_1$ -Relaxation) relativ viel Meßzeit eingeplant werden. Nutzt man allerdings im Experimentablauf den Sachverhalt aus, daß bei "*Slice Selection*" immer nur die Spins einer

definierten Schicht angeregt werden, kann die Meßzeit enorm reduziert werden. Hierfür führt man die Schleife der Phasengradientenschritte außerhalb der Schleife der Schichtselektionen aus. Im vorliegenden Fall wurden bei einer Wiederholzeit  $T_R$  von 100 ms (statt ca. 1s bei Nichtausnutzung des eben erläuterten Sachverhalts) und einer Echozeit  $T_E$  von 4 ms 25 Schichten mit 128 Phasengradientenschritten mit einem vollen Phasenzzyklus (4 Durchläufe) vermessen. Die Gesamtzeit des Experimentes betrug ca. 25 min. Aus den experimentellen Parametern ergibt sich eine Schichtdicke von ca. 200  $\mu\text{m}$  bei einer Pixelgröße von ca.  $(50 \mu\text{m})^2$ . Die Wahl der Lage der Schichten erfolgte einerseits horizontal (Bauch ... Rücken), andererseits vertikal (Kopf ... Hinterleib).

Abbildung 6.2.2 zeigt zunächst die Lage der horizontalen Schichten.

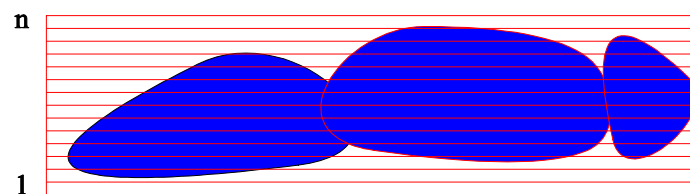
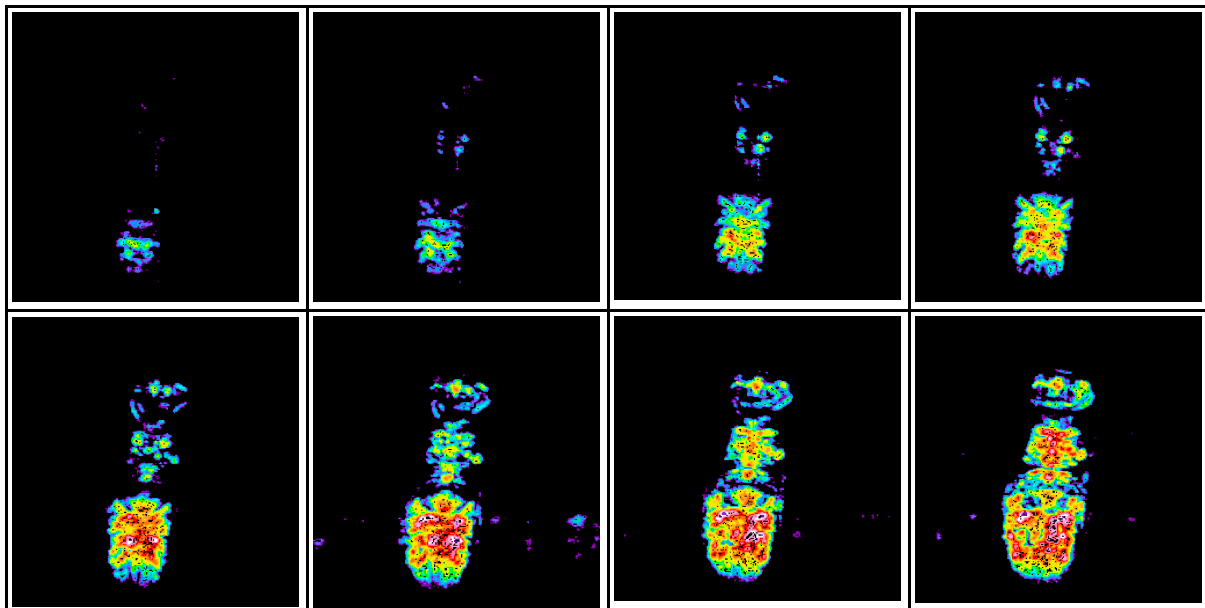


Abb. 6.2.2: Lage der horizontalen Schichten

Die folgende Abbildung zeigt die einzelnen  $T_2$ -gewichteten Spindichtebilder ( $T_E = 4\text{ms}$ ) durch das Objekt. Deutlich erkennbar sind Details wie Augen und Hohlräume (Tracheen, Atmungsorgane).



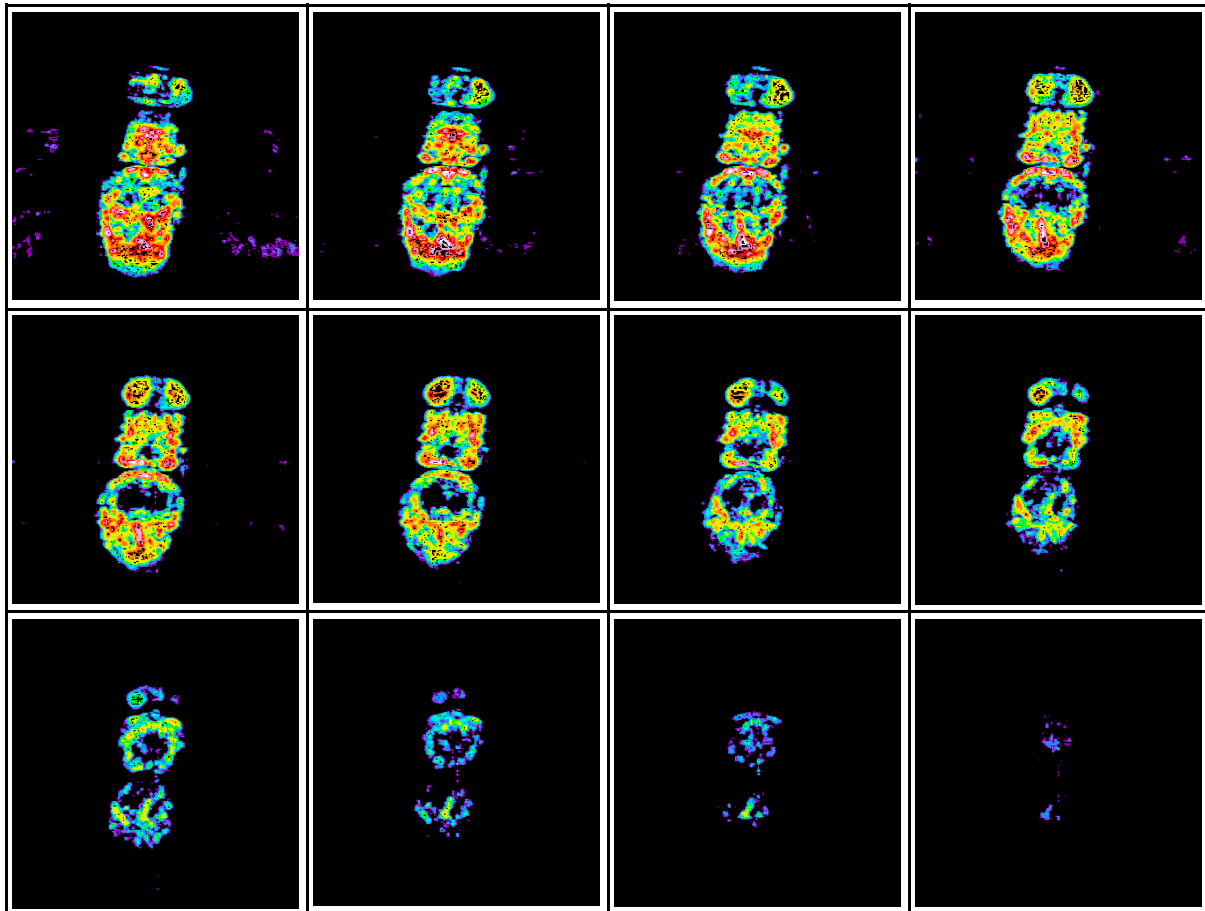


Abb. 6.2.3: Horizontale Schnitte durch eine Mutilide mittels *2D FI* mit *Slice Selection*,  
Schichtdicke:  $200\ \mu\text{m}$ , Pixelgröße:  $(50\ \mu\text{m})^2$

Die Lage der vertikalen Schichten zeigt Abbildung 6.2.4.

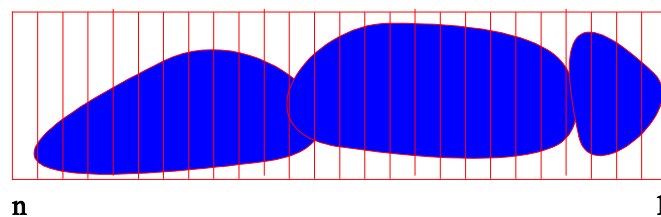


Abb. 6.2.4: vertikale Lage der Schichten

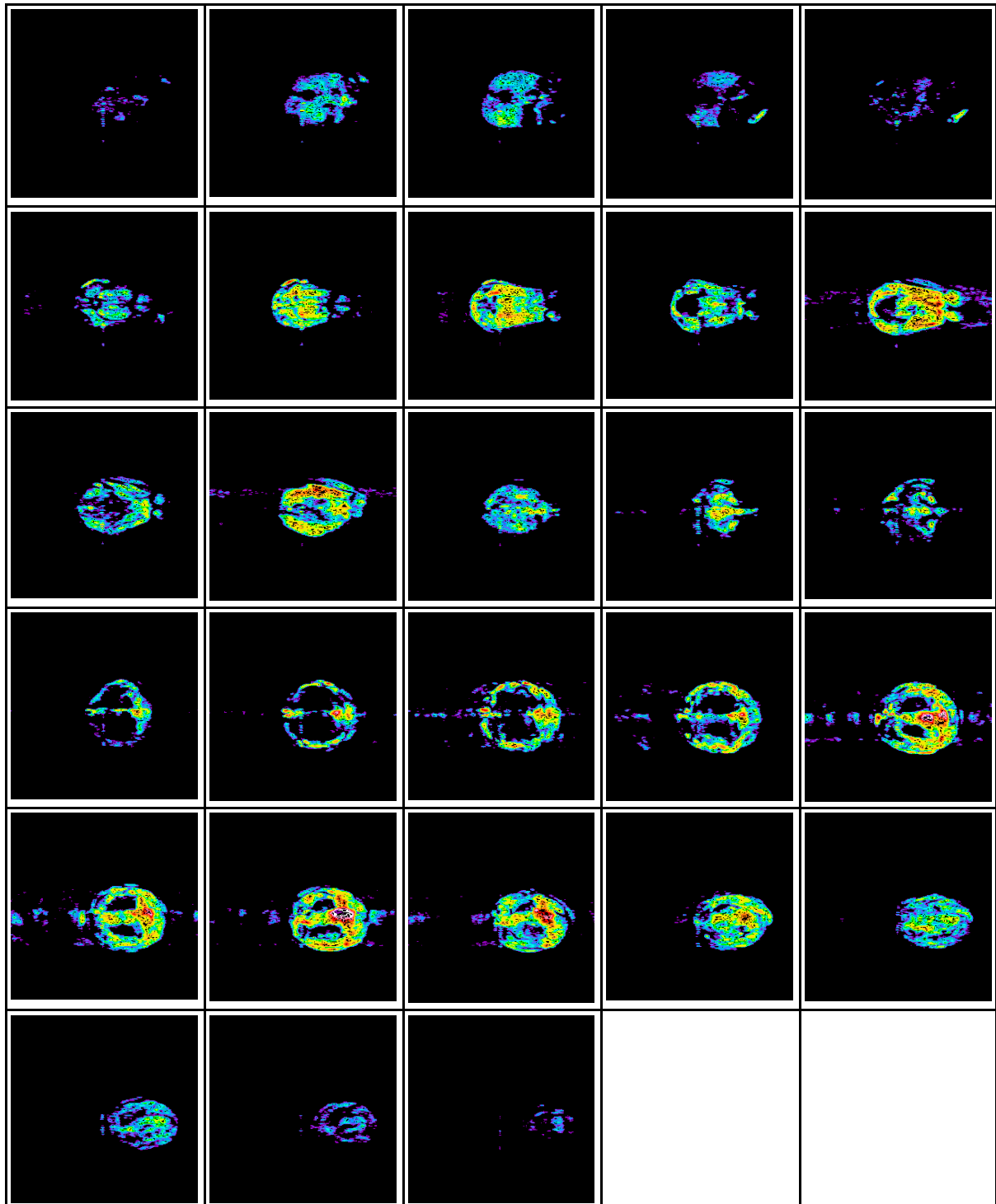


Abb. 6.2.5: Vertikale Schnitte durch eine Mutilide mittels *2D FI* mit *Slice Selection*  
Schichtdicke: 200  $\mu\text{m}$ , Pixelgröße:  $(50 \mu\text{m})^2$

### 6.3. Chemical Shift Imaging

Eine überaus bedeutsame Kontrastmöglichkeit der NMR-Bildgebung besteht in der möglichen Verknüpfung der mikroskopischen mit der molekularen Auflösung mittels "Chemical Shift Imaging" (CSI) [Blü1]. Dabei sind sowohl Differenzmethoden als auch Methoden der selektiven Anregung bzw. Unterdrückung einsetzbar. Beim Hochfeld-NMR-Imaging werden selbst für Protonen vorrangig letztere Methoden angewendet, weil die Spektren oftmals ausreichend gut auflösbar sind.

Abbildung 6.3.1 zeigt die verwendete Pulssequenz.

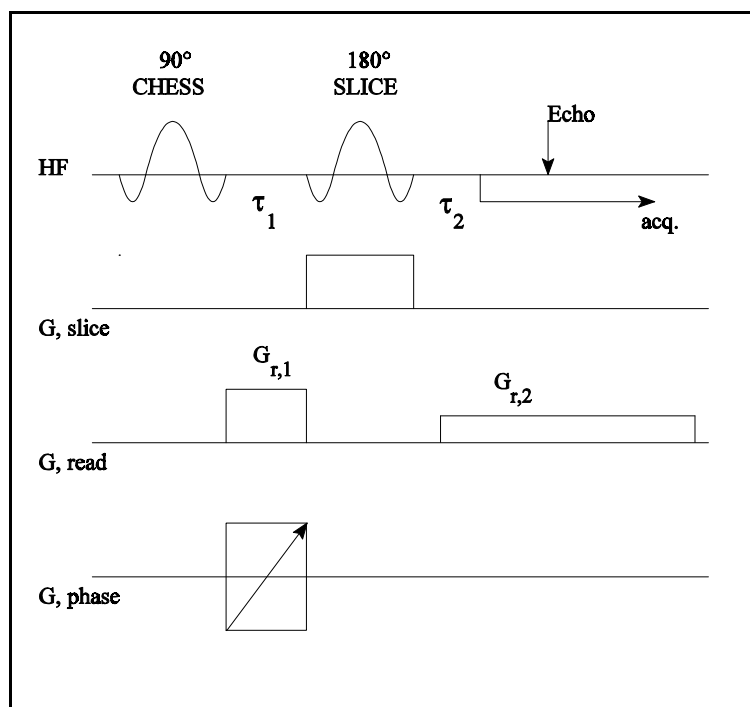


Abb. 6.3.1: Pulssequenz für 2D Chemical Shift Imaging mit Slice Selection

Der 90°-"Softpuls" (CHESS-"Chemical Shift Selective") zu Beginn der Sequenz regt in Abwesenheit magnetischer Feldgradienten einen definierten (möglichst rechteckigen) Bereich im Spektrum der Probe gleichmäßig an. Der 180°-"Softpuls" refokussiert durch Anwendung eines "Slice Selection" - Gradienten nur die zuvor angeregten Spins einer definierten (möglichst rechteckigen) Schicht der Probe. Mittels phasen- und frequenzkodierenden Gradienten wird die Ortsauflösung in der Ebene realisiert. Zu bemerken sei an dieser Stelle die notwendige Länge des CHESS-Pulses. Zur selektiven Anregung von 0.5 ppm in einem  $^1\text{H}$ -Spektrum (ca. 10 ppm maximale Spektrenbreite) an einem 400 MHz-Spektrometer benötigt man einen Softpuls (bei

der minimalen Form: "sinc1") der Länge 20 ms (!) Probleme mit schlechtem SRV durch Relaxation und Diffusion sind zu erwarten. Normalerweise wird im Experiment das Verhältnis der Lesegradierten ( $G_{r,1}/G_{r,2}$ ) so kalibriert, daß das Experiment bezüglich des Refokussierungsimpulses symmetrisch wird ( $J_1=J_2$ ). Nur so wird dephasierte Magnetisierung, verursacht durch verbliebene Magnetfeldinhomogenitäten und chemische Verschiebung, refokussiert. Es ist jedoch im Hinblick auf möglichst günstiges SRV zu beachten, daß ein Teil der Magnetisierung durch transversale Relaxation während der Zeit  $J_1+J_2$  verloren geht. Im Einzelfall (stärkere Linienverbreiterung durch dipolare Wechselwirkung) könnte die Optimierung auf minimale Echozeit günstig sein.

Als Vorbereitung auf geplante Anwendung des "Chemical Shift Imaging" auf biologische Objekte (Zuckerverteilung in Früchten, Fettverteilung in Insekten, etc.) wurde die Möglichkeit der Durchführung dieser Experimente mittels der Eigenbau-Imaging-Einheit an einem Phantom überprüft. Untersuchungsobjekt war ein Phantom mit 5 senkrechten Bohrungen zur Aufnahme kleiner Kapillaren. Abbildung 6.3.2 zeigt das Phantom. Die Kapillaren wurden mit 5 verschiedenen Substanzen gefüllt, die sich durch möglichst einfache, aber unterscheidbare  $^1\text{H}$ -Spektren auszeichneten. Eine Unterdrückung der Diffusion durch Bewegungsbehinderung (Zellstoff, Watte) erfolgte nicht.

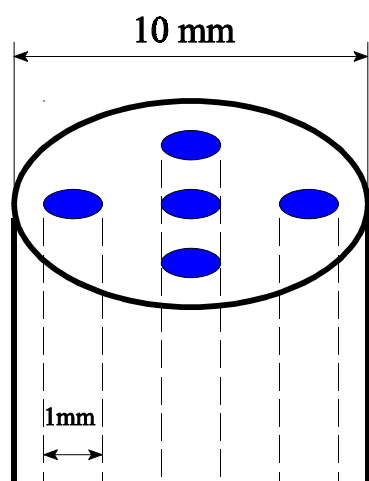


Abb. 6.3.2: Phantom für  
*Chemical Shift Imaging*

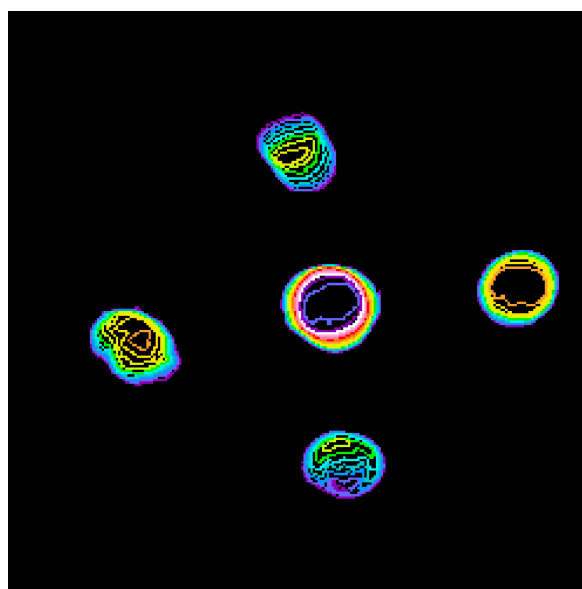


Abb. 6.3.3:  $^1\text{H}$ -Spindichtebild des Phantoms  
mittels 2DFI mit *Slice Selection*

Abbildung 6.3.3 zeigt das entsprechende  $^1\text{H}$ -Spindichtebild des gefüllten Phantoms (Füllung siehe Abbildung 6.3.4) als Höhenlinienplot aufgenommen mit *2D Fourier Imaging* mit *Slice Selection*. Die Überbetonung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Kapillare (Mitte) ist bedingt durch eine ungenügende  $B_1$ -Feld-Homogenität der verwendeten 10 mm-Sattelspule und das dadurch verursachte Problem der "Pulswinkelhomogenität" über die gesamte Probe.

Abbildung 6.3.4 zeigt die  $^1\text{H}$ -Spektren der Substanzen (die Position der Bilder entspricht der der Kapillaren). Die Spektren wurden mit Hilfe des Bildgebungskopfes in einer 10 mm-Sattelspule gemessen.

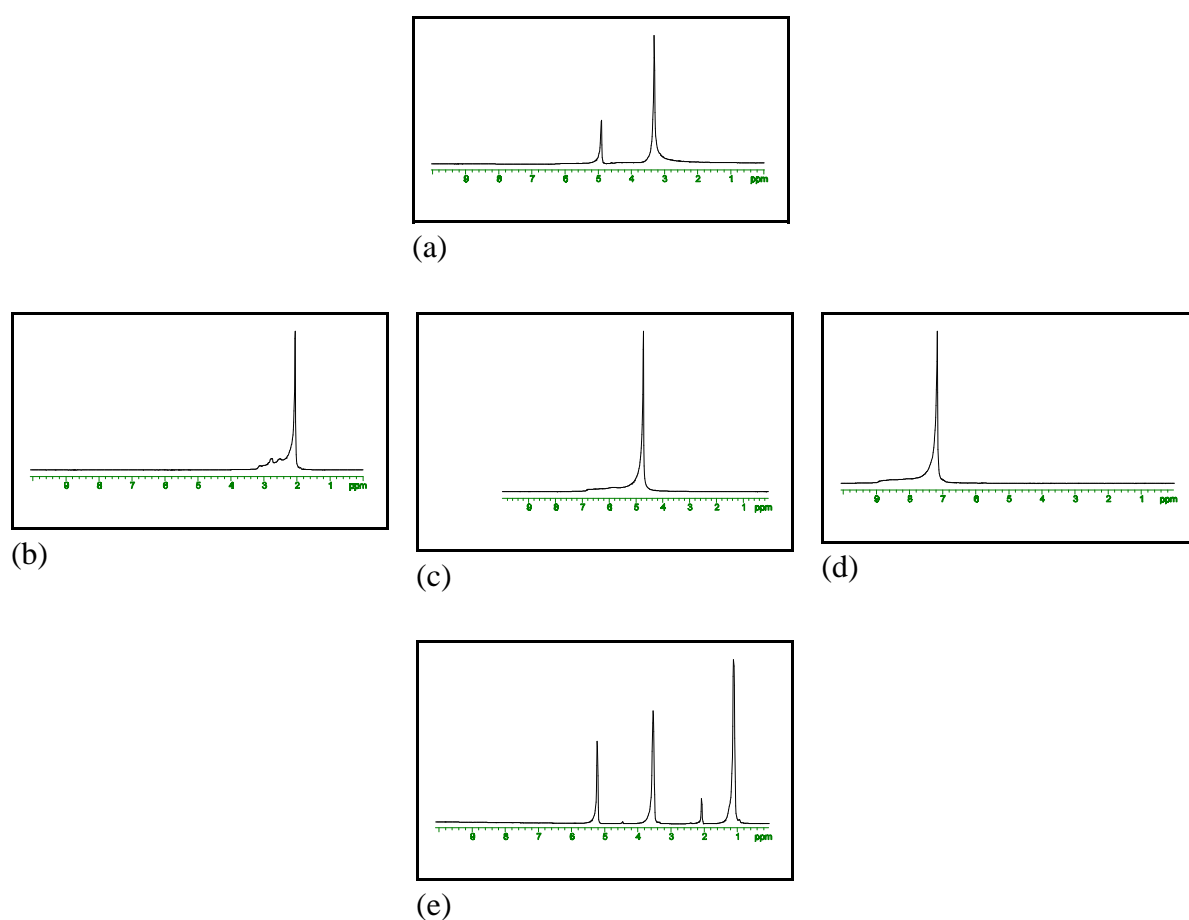
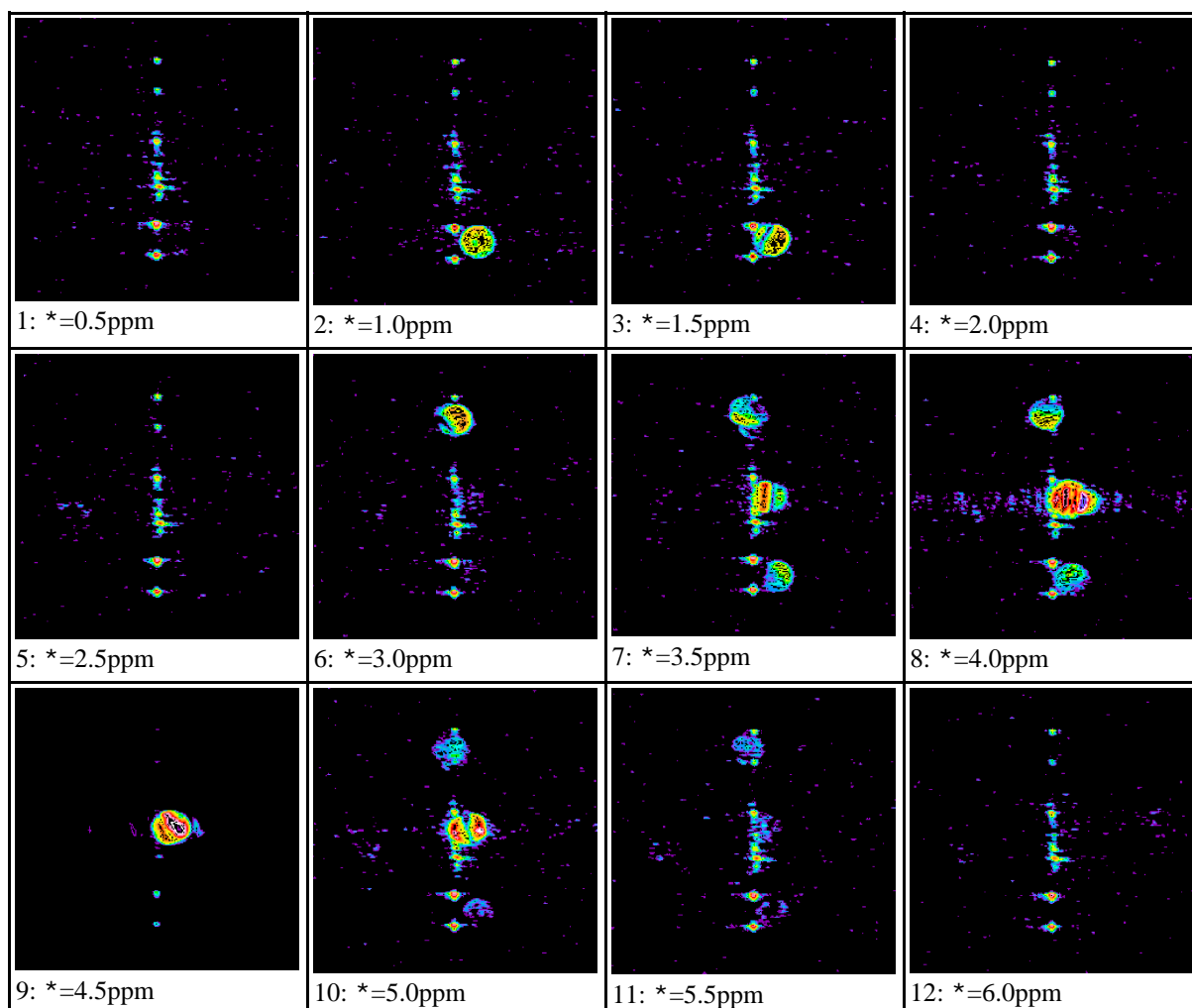


Abb. 6.3.4:  $^1\text{H}$ -Spektren für (a) Methanol, (b) Aceton, (c)  $\text{H}_2\text{O}$ , (d) Benzol und (e) Ethanol (aufgenommen mit dem 400 MHz - Imagingprobenkopf ohne "Autoshim" und Referenzsubstanz)

Abbildung 6.3.5 zeigt die CSI-Bilder nach der Anregung verschiedener Bereiche (\*=0.5, 1.0, 1.5, ..., 7.5 ppm) auf der spektralen Achse.

Vergleicht man die CSI-Bilder mit dem  $^1\text{H}$ -Spindichtebild, kann folgender Unterschied festgestellt werden: Die mit Aceton gefüllten Kapillare im CSI-Image bei 2ppm erscheint nicht.

Die Begründung liegt in der hohen translatorischen Beweglichkeit (Selbstdiffusion) der Moleküle [Bra1]. Der Refokussierungsimpuls kann die Magnetisierung dieser Spins nicht refokussieren, weil sich die Moleküle während  $J_2$  in einem anderen effektiven Magnetfeld befinden als während  $J_1$ .





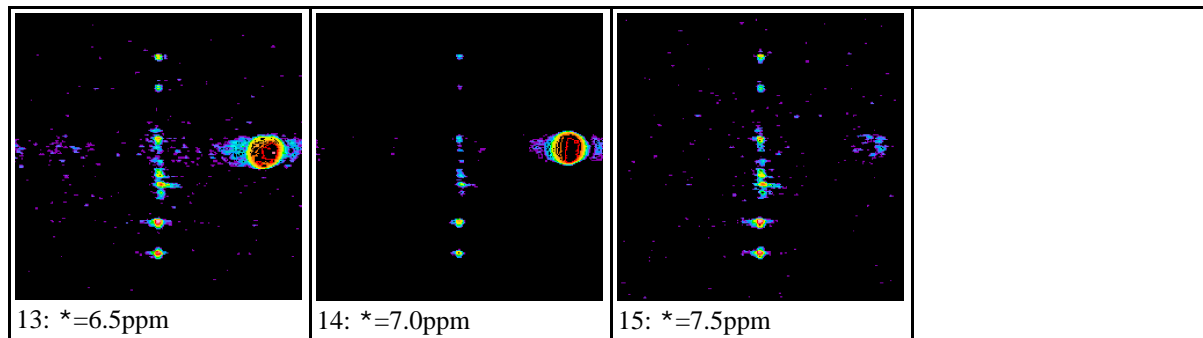


Abb. 6.3.5: "Chemical Shift" selektive Bilder einer Schicht des Phantoms (Abb. 6.3.2) für selektive Anregung bei  $\ast=0.5, 1.0, 1.5, \dots, 7.5$  ppm

Das Erscheinen der Kapillaren in den Bildern über einen größeren spektralen Bereich als integral gemessen (z.B.:  $\text{H}_2\text{O}$ -Linie erscheint in Bildern bei 4.0, 4.5, 5.0 ppm statt wie erwartet nur bei ca. 4.8 ppm) ist verursacht durch das mittels "Soft Pulse" angeregte Spektralfenster (Länge und Form des Pulses bestimmen Breite und Form des Fensters, siehe Abschnitt 2.2.3) und die unzureichenden *Shim*-Möglichkeiten des Probenkopfes bei verhältnismäßig großer "Slice"-Dicke (noch kein Lock-Kanal, dadurch kein "Autoshim"). Weiterhin wird der Linienverbreiterungsmechanismus durch Suszeptibilitätsunterschiede (Probe in engen Kapillaren) einen Beitrag liefern.

Die Ursache für das wiederholte Auftreten von Artefakten in der Bildmitte ist zur Zeit nicht vollständig geklärt. Nach der ersten Fouriertransformation des 2D-Datensatzes treten an einigen Stellen Linien auf, die in ihrer Intensität und Phase nicht (oder nur wenig) von der Stärke des Phasengradienten abhängen (eine Art DC-Offset vor der 2. FT). Nach der zweiten Fouriertransformation erscheinen in den Bildern Intensitäten in der Mitte der indirekten Dimension.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf Konstruktion, Aufbau, Test und Anwendung eines NMR-Imaging-Zusatzes, der an beliebigen NMR-Spektrometern einsetzbar ist.

Zur Erfüllung dieser Aufgabe erfolgten Entwicklungen in den Richtungen:

- (1) Bau, Test und Optimierung von NMR-Probenköpfen mit unterschiedlichen HF-Spulengeometrien,
- (2) Berechnung, Optimierung, Bau und Test unterschiedlicher Gradientensysteme (z.T. aktiv geschirmt)
- (3) Anfertigung eines Softwarepaketes *SIX* zur umfassenden Analyse von Imaging-Daten sowie zur Hardwareoptimierung,
- (4) Realisierung eines variabel programmierbaren und zuverlässigen Ansteuerkonzeptes zur Generierung der Gradienten bei Verwendung kommerzieller, rauscharmer ADC-PC-Steckkarten sowie kommerzieller, leistungsstarker Stromverstärker.

Die Komponenten von *SIX* (*xfft*, *xback*, *x3d*, *xfit*, *xconvert*) beinhalten neben einer Vielzahl an Bildrekonstruktionsverfahren (mehrdimensionale FT, gefilterte BP, iterative BP, *Fourier Reconstruction*, etc.) und Bildverarbeitungsmöglichkeiten auch Algorithmen zur nichtlinearen Regression von Relaxationskurven für jeden Bildpunkt und somit die Voraussetzungen für "*Material Properties Imaging*".

Für die Gradientenspulengeometrien fand ein rechnergestütztes Optimierungsverfahren innerhalb *xgrad* Verwendung, welches auf der Basis einfacher geometrischer Grundstrukturen, deren Magnetfeldkomponenten vorausberechnet wurden, komplexe Systeme nach definierten Kriterien (Homogenitätsvolumen, Schirmungsvolumen, Gradientenstärke) geeignet zusammenstellt. Diese Gradientensysteme zeichnen sich auch im Vergleich mit patentierten Geometrien durch günstige Eigenschaften aus.

Durch die Internet-Schnittstelle *WebScope* ist es mittels dynamischer HTML-Seiten und CGI-Routinen möglich, Spektrometer, NMR- und Imagingsoftware auch über transferschwache Verbindungen (z.B. Modem) zu steuern und zu verwenden.

Die im Rahmen der Arbeit gebauten Probenköpfe und Gradientensysteme inklusive Ansteuerung und Auswertesoftware wurden an einem 400 MHz *widebore*-Festkörperspektrometer Unity 400 der Fa. VARIAN bzw. an einem 200 MHz *narrowbore*-Eigenbauspektrometer (Konsole von s.m.i.s.) in folgenden Richtungen eingesetzt:

- (1) Anwendung der Erfahrungen bei der intergalen Relaxationsanalyse (insbesondere

- transversale Relaxation) zum orts aufgelösten Studium von Inhomogenitäten in Struktur und Dynamik in polymerer Materialien mit gebrauchsspezifischen Eigenschaften (insbesondere polymere Netzwerke),
- (2) orts aufgelöstes Studium von Alterungsprozessen und Quellmitteldiffusion in Elastomeren und anderen technischen Materialien,
  - (3) Anwendung, Modifizierung und Weiterentwicklung spezieller Bildgebungstechniken (insbesondere für "*Material Properties Imaging*"),
  - (4) Untersuchung von biologischen Präparaten als Vorbereitung geplanter Kooperationen bzw. zur Demonstration der Möglichkeiten des Eigenbaus.

In der Arbeit wurde die Anwendbarkeit eines Relaxationsmodells (Modell 1, Abschnitt 5.1.3), welches neben der Bestimmung der transversalen Relaxationszeit  $T_2$  auch die der mittleren Netzkettenmolmasse und des Anteils an "freien" Kettenenden ermöglicht, erfolgreich beim Imaging getestet. Es erfolgte eine vergleichende Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile verschiedener Bildgebungssequenzen zur orts aufgelösten Abbildung der transversalen Relaxation mit dem Ergebnis der Vorstellung eines geeigneten Kombinationsexperimentes (phasenkorigierte und MC-Profile). Dieses Experiment ermöglicht die Aufnahme der vollständigen Relaxationskurve für jeden Bildpunkt und somit die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit integralen Messungen.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen an gefüllten und ungefüllten polymeren Netzwerken standen die Sichtbarmachung von durch Alterung verursachten Netzwerkveränderungen. Insbesondere Randschichten in der Parameterbildern als Merkmal der thermischen Alterung sind in Abhängigkeit der Probenzusammensetzung bzw. der Alterungsbedingungen gut zu beobachten und zu analysieren. Beiträge zur Klärung von Fragen des Einflusses der Füllstoffmenge und -art, der Alterungszeit, -temperatur und der chemischen Umgebung (Luft,  $N_2$ ) auf die Entstehung und Ausbreitung von Randschichten wurden geliefert.

Die Bildgebung an gequollenen Proben (Netzwerke, Gele) bildete einen weiteren anwendungsseitigen Schwerpunkt der Arbeit. Dabei kann einerseits die Quellmittelverteilung in der Probe abgebildet werden. Andererseits ist es möglich, die erhöhte molekulare Beweglichkeit des Probenmaterials in Anwesenheit des Quellmittels ( $^1H$ -Imaging mit  $D_2O$  als Quellmittel) für den Kontrast zu verwenden.

## Ausblick

Die Erweiterung des Anwendungsspektrums der NMR am Standort Halle / S. um das NMR-Microimaging bildet die Grundlage für die künftige Vertiefung bzw. den Aufbau einer Reihe neuer Kooperationen mit Wissenschaftlern anderer Forschungsrichtungen und Wissenschaftszweige, die über die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse hinausgehen. In nachfolgender Tabelle wird ein Überblick über geplante bzw. begonnene Arbeiten unter Einsatz der NMR-Bildgebung gegeben.

Probenmaterial	Forschungs- und Entwicklungsziel	Kooperationspartner
polymere Netzwerke	Einfluß von Alterung (therm., mech.), Dehnung und Quellung auf Netzwerkstruktur und -dynamik	Dr. Heinrich, Continental AG
nematische Blockcopolymere	Beobachtung des Diffusionsverhaltens von Quellmitteln	Prof. Arndt, FB Chemie, TU Dresden
PAS/PVA-Gele	temperatur- und pH-Wert-gesteuerte Ventile bzw. "künstliche Muskeln"	Prof. Arndt, FB Chemie, TU Dresden
Knochenimplantate	mehrphasiges Implantatmaterial, das durch ein phasenselektives Abbauverhalten das Einwachsen von Knochengewebe ermöglicht	Prof. Hein, Medizinische Fakultät, PD Arnold, FB Chemie, MLU Halle
Insekten	Beobachtung des Abbaus körpereigener Fettreserven beim Umwandlungsprozeß (Methamorphose)	Prof. Ferenz, Dr. Tschuch, FB Biologie, MLU Halle
Pflanzen	Gewebeveränderungen und Wachstumsstörungen an mit Schädlingen befallenen Pflanzen	Prof. Ohmann, FB Biologie, MLU Halle
Nutzobst (Kirschen)	Kohlenhydratverteilung während des Reifeprozesses; Fruchtschädigung durch überhöhte Wasseraufnahme	Prof. Knoche, Landwirtschaftliche Fakultät, MLU Halle
pflanzenfaserverstärkte Materialien	Alterung, Faserbrüche, Wasseraufnahme bei Quellung	Prof. Diepenbrock, Landwirtschaftliche Fakultät, MLU Halle
Vogeleier (Wachteln, Hühner)	Aufklärung embryonaler Anlagen (Geschlecht)	Dr. Klein, Institut für Tierzucht und Tierverhalten Mariensee

Im Rahmen dieser Kooperationen wird eine Zahl von Erweiterungen, Um- und Neubauten der Imaging-Hard- und Software notwendig. Dazu gehören unter anderem ein Dehnungsaufsatz für Probendehnung während der NMR-Bildgebung, größervolumige Gradientensysteme und Probenspulen (Resonatoren).

## 8. Literaturverzeichnis

### Kapitel 1

- [Lau1] P.C. Lauterbur, Nature 242: 190 (1973), *Image Formation by Induced Local Interactions: Examples Employing Nuclear Magnetic Resonance*

### Kapitel 2

- [Blü1] B. Blümich, W. Kuhn, VHC (1992), *Magnetic Resonance Microscopy*
- [Blü2] P. Blümli, B. Blümich, Springer (1994), NMR 30, Solid-State NMR I: Methods, *NMR Imaging of Solids*
- [Blü3] B. Blümich, internes Ausbildungsmaterial der RWTH Aachen (1996), *NMR Imaging for Materials Research, Part I: Spectroscopy*
- [Bow1] R. Bowtell, A. Peters, JMR, Series A 115, 55-59 (1995), *Magic-Angle Gradient-Coil Design*
- [Bus1] M. Buszko, G.E. Maciel, JMR, Series A 107, 151-157 (1994), *Magnetic-Field-Gradient-Coil System for Solid-State MAS and CRAMPS NMR Imaging*
- [Cal1] P.T. Callaghan, Oxford University Press (1991), *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*
- [Cha1] N. Chandrakumar, Current Science, Vol. 70, No. 10 (1996), *MR imaging and volume localized spectroscopy: Medical and materials applications*
- [Fri1] H. Friebolin, VHC (1992), *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*
- [Haf1] S. Hafner, Dissertation (Ulm, 1992), *Ortsaufgelöste Kernresonanz in Festkörpern*
- [Hou1] D.I. Hoult, JMR 33, 183-197 (1979), *Rotating Frame Zeugmatography*
- [Kim1] R. Kimmich, Springer (1997), *NMR Tomography Diffusometry Relaxometry*
- [Maf1] P. Maffei, P. Mutzenhardt, A. Retournard, B. Diter, R. Raulet, J. Brondeau, D. Canet, JMR, Series A 107, 40-49 (1994), *NMR Microscopy by Radiofrequency Field Gradients*
- [Vla1] M.T. Vlaardingerbroek, J.A. den Boer, Springer (1996), *Magnetic Resonance Imaging*

### Kapitel 3

- [Ada1] K. Adamiak, A.J. Czaja, B.K. Rutt, IEEE Trans. on Magnetics, Vol. 30, No. 6 (1994), *Optimizing Strategy for MR Imaging Gradient Coils*
- [Ber1] M.L. Bernardo, A.J. Cohen, P.C. Lauterbur, IEEE (1982), *Radiofrequency Coil Design for Nuclear Magnetic Resonance Zeugmatographic Imaging*
- [Cha1] B.L.W. Chapman, P. Mansfield, JMR, Series B 107, 152-157 (1995), *A Quiet Gradient-Coil Set Employing Optimized, Force-Shielded, Distributed Coil Designs*
- [Cro1] S. Crozier, S. Dodd, D.M. Doddrell, IEEE Trans. on Magnetics, Vol. 30, No. 3 (1994), *Design of Shielded Quadrupolar Gradient Coils for Magnetic Resonance Microscopy by Simulated Annealing*
- [Ede1] W.A. Edelstein, F. Schenck, United States Patent, No. 4,840,700 (1989), *Current Streamline Method for Coil Construction*
- [Eng1] G. Engeln-Müllges, F. Reutter, VDI (1996), *Numerik-Algorithmen*

- [Ern1] R.R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, Oxford (1987),  
*Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*
- [Gra1] D. Graveron-Demilly, G.J. Marseille, Y. Cremillieux, S. Cavssila, D. van Ormondt,  
JMR, Series B 112, 119-123 (1996), *SRS-FT, a Fourier Imaging Method Based on  
Sparse Radial Scanning and Bayesian Estimation*
- [Her1] G.T Herman, Springer (1980), *Image reconstruction from Projections.  
Implementation and Applications*
- [Jon1] O. Jones, Hanser (1991), *Einführung in das X Window System*
- [Lau2] P. Lauterbur, <http://vizlab.beckman.uiuc.edu/ChickScope>, "ChickenScope"
- [Mah1] C. Mahony, L.K. Forbes, S. Crozier, D.M. Doddrell, JMR, Series B 107, 145-151 (1995),  
*A Novel Approach to the Calculation of RF Magnetic and Electric Fields for NMR Coils  
of Arbitrary Geometry*
- [Maj1] D.D. Majumder, S. Banerjee, Indian J. pure appl. Math., 25 (1&2), 143-180 (1994),  
*Mathematical Techniques in Bio-Medical Imaging: Problems and Prospects*
- [O'R1] O'Reilly & Associates, Inc. (1990), *The Definitive Guides to the X Window System,  
Volume Four, Xtoolkit Intrinsic Programming Manual*
- [O'R2] O'Reilly & Associates, Inc. (1990), *The Definitive Guides to the X Window System,  
Volume Five, Xtoolkit Intrinsic Reference Manual*
- [O'R3] O'Reilly & Associates, Inc. (1991), *The Definitive Guides to the X Window System,  
Volume Six, Motif Programming Manual*
- [Roe1] P. B. Roemer, J.S. Hickey, B. Hills, United States Patent, No. 4,737,716 (1988),  
*Self-Shielded Gradient Coils for Nuclear magnetic Resonance Imaging*
- [Sch1] H. Schneider, B. Knorr, Experimentelle Technik der Physik 31 (1983) 2, 141-147,  
*Mikrorechnereinsatz am NMR-Spektrometer*
- [Sch2] J.F. Schenck, United States Patent, No. 4,617,516 (1986),  
*Axial Magnetic Field Gradient Coil suitable for Use with NMR Apparatus*
- [Sch3] J.F. Schenck, M.A. Hussain, W.A. Edelstein, United States Patent, No. 4,646,024 (1987),  
*Tranverse Gradient Field Coils for Nuclear Magnetic Resonance Imaging*
- [Sta1] M. Staemmler, Dissertation (Saarbrücken, 1993), *Entwicklungen zur Anwendung der  
Projektions-Rekonstruktions-Verfahren in der NMR Mikroskopie*
- [Tur2] R. Turner, J. Phys. D: Appl. Phys. 19 (1986), *A target field approach to optimal coil design*
- [Tur1] R. Turner, Magnetic Res. Imaging, Vol. 11, 903-920 (1993),  
*Gradient Coil Design: A Review of Methods*

## Kapitel 4

- [Fuk1] E. Fukushima, S.B.W. Roeder, Addison-Wesley (1981), *Experimental Pulse NMR*
- [Heu2] U. Heuert, D. Reichert, H. Schneider, personal communication with Dr. Barry Shapiro, The NMR Newsletter (1998), *Improved tuning range and  $B_1$ -Homogeneity of micro-imaging sample coils*
- [Nar1] P.T. Narasimhan, P. Ghosh, S.E. Fraser, R.E. Jacobs, Proc. Indian Acad. Sci., Vol 106, No. 7, 1625-1641 (1994), *Magnetic resonance microscopy: Challenges in biological imaging using a 500 MHz NMR microscope*
- [Rof1] W. U. Hoffmann, S. Crozier, K. Luescher, D.M. Doddrell, JMR Series B 111, 174-177 (1996), *Small Birdcage Resonators for High-Field NMR Microscopy*

## Kapitel 5

- [Axe1] D.E. Axelson, A. Kantzas, T. Eads, Can. Journal of Applied Spectroscopy, Vol. 40, No. 1 (1995), *Single Point  $^1H$  Magnetic Resonance Imaging of Rigid Solids*
- [Bar1] P. Barth, S. Hafner, P. Denner, Macromolecules (1995), *Material Property NMR Imaging of Cross-Linked Polymers based on Longitudinal Relaxation in the Rotating Frame*
- [Blü4] B. Blümich, Makromol. Chem. 194, 2133-2161 (1993), *NMR imaging of polymer materials*
- [Blü5] P. Blümmler, B. Blümich, Macromolecules 24, 2183-2188 (1991), *Aging and Phase Separation of Elastomers Investigated by NMR Imaging*
- [Cha1] C. Chang, R.A. Komoroski, Macromolecules 22, 600-607 (1989), *NMR Imaging of Elastomeric Materials*
- [deG1] P.G. de Gennes, J. Chem. Phys. 55 (1971) 572, *Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles*
- [Erc1] M. Ercken, P. Adriaensens, D. Vanderzande, J. Gelan, Macromolecules, 28, 8541-8547 (1995), *Study of Solvent Diffusion in Polymeric Materials Using Magnetic Resonance Imaging*
- [Fed1] V.D. Fedotov, H. Schneider, Springer (1989), NMR 21, *Structure and Dynamics of Bulk Polymers by NMR-Methods*
- [Fül1] C. Fülber, K. Unseld, V. Herrmann, K.H. Jakob, B. Blümich, Colloid & Polymer Science (1995), *In situ Investigation of SBR Vulcanization: A combined Study of  $^1H$ -NMR and Vulcametry*
- [Gra2] S. Gravina, D.G. Cory, JMR, Series B 104, 53-61 (1994), *Sensitivity and Resolution of Constant-Time Imaging*
- [Haa1] A. Haase, M. Brandl, E. Kuchenbrod, A. Link, JMR, Series A 105, 230-233 (1993), *Magnetization-Prepared NMR Microscopy*
- [Haf2] S. Hafner, W. Kuhn, Magnetic Resonance Imaging, Vol. 12, No. 7 (1994), *NMR-Imaging of Water Content in the Polymer Matrix of Silicon Chips*
- [Hal1] M.R. Halse, H.J. Rahman, J.H. Strange, Physica B 203, 169-185 (1994), *A study of the diffusion of decane into lightly cross-linked natural rubber by broad-line mir*
- [Hep1] M.A. Hepp, J.B. Miller, JMR, Series A 111, 62-69 (1994), *Mapping Molecular Orientation by Solid-State NMR Imaging*
- [Heu1] U. Heuert, M. Knörger, H. Menge G. Scheler, H. Schneider, Polymer Bulletin 37 (1996) 489, *New aspects of transversal relaxation in natural rubber vulcanizates*
- [Ilg1] M. Ilg, B. Pfeleiderer, K. Albert, W. Rapp, E. Bayer, Macromolecules, Vol. 27, No. 10 (1994), *Investigation of the Diffusion Process in Cross-Linked Polystyrenes by Means of NMR*

*Imaging and Solid-State NMR Spectroscopy*

- [Kle1] W. Kleemann, Leipzig (1982), *Mischungen für die Elastverarbeitung*
- [Kli1] M. Klinkenberg, P. Blümmler, B. Blümich, JMR Series A 119, 197-203 (1996),  
*<sup>2</sup>H NMR Imaging of Strained Elastomers*
- [Knö1] M. Knörger, U. Heuert, H. Schneider, P. Barth, W. Kuhn, Polymer Bulletin 38, 101 (1997),  
*Spatially resolved and integral NMR investigations of the aging process of carbon black filled natural rubber*
- [Knö2] M. Knörger, U. Heuert, H. Schneider, Tagungsband zur 4. Internationalen Konferenz über NMR  
Mikroskopie 1997 in Albuquerque, im Druck (1998)
- [Koe1] J.L. Koenig, Macromol. Symp. 86, 283-297 (1994), *NMR Imaging of Elastomeric Polymers*
- [Kur1] H. Kurosu, T. Shibuya, H. Yasunaga, I. Ando, Polymer Journal, Vol. 28, No. 1, pp 80-85 (1996),  
*Spatial Information on a Polymer Gel as Studied by <sup>1</sup>H NMR Imaging*
- [Kuh1] W. Kuhn, P. Barth, S. Hafner, G. Simon, H. Schneider, Macromolecules 27, 5773-5779 (1994),  
*Material Properties Imaging of Crosslinked Polymers by NMR*
- [Lab1] Ch. Labadie, J.-H. Lee, G. Vetek, Ch.S. Springer, JMR, Series B 105, 99-112 (1994),  
*Relaxographic Imaging*
- [Lab2] Ch. Labadie, D. Gounot, Y. Mauss, B. Dumitresco, MAGMA 2, 383-385 (1994),  
*Data sampling in MR relaxation*
- [Sar1] S.N. Sarkar, R.A. Komoroski, Macromolecules 25, 1420-1426 (1992), *NMR Imaging of  
Morphology, Defects, and Composition of Tire Composites and  
Model Elastomer Blends*
- [Sim1] G. Simon, H. Schneider, Macromol. Chem., Macromol. Symp. 52, 233 (1991),  
*M<sub>c</sub>-determination in elastomers by <sup>1</sup>H-NMR relaxation and <sup>2</sup>H-NMR spectroscopy*
- [Sot1] P. Sotta, C. Fülber, D.E. Demco, B. Blümich, H.W. Spiess, Macromolecules 29, 6222 (1996),  
*Effect of residual dipolar interactions on the NMR relaxation in crosslinked elastomers*
- [Rit1] W.M. Ritchey, L. Maylish-Kogovsek, A.S. Wallner, Applied Spec. Reviews, 29(3&4), 233-267  
(1994), *Applications of Magnetic Resonance Imaging to Materials Research*

**Kapitel 6**

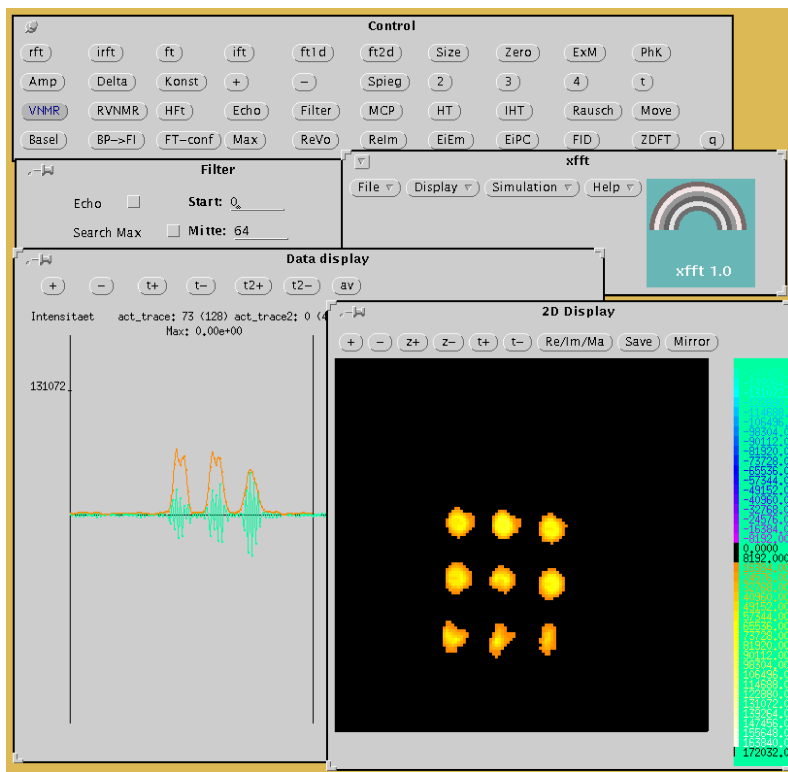
- [Bra1] M. Brandl, A. Haase, JMR, Series B 103, 162-167 (1994),  
*Molecular Diffusion in NMR Microscopy*
- [Cal2] P.T. Callaghan, Ch. J. Clark, L.C. Forde, Biophysical Chem. 50, 225-235 (1994),  
*Use of static and dynamic NMR microscopy to investigate the origins of contrast in  
images of biological tissues*
- [Jag1] N.R. Jagannathan, R. Jayasundar, V. Govindaraju, P. Raghunathan, Proc. Indian Acad. Sci.,  
Vol. 106, No. 7, 1595-1604 (1994), *Applications of high resolution magnetic resonance  
imaging (MIR) and spectroscopy (MRS) techniques to plant materials*



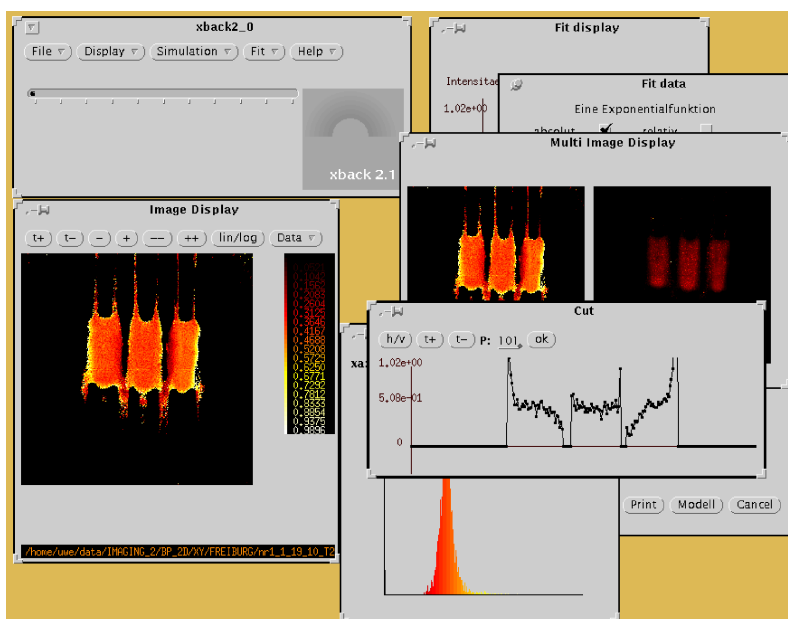
# Anhang

## A1: Die Komponenten von SIX

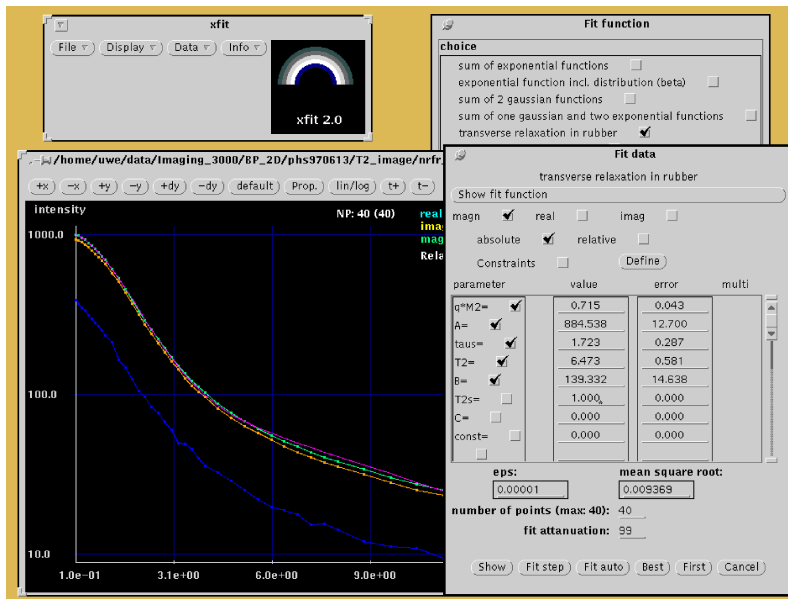
### *xfft*



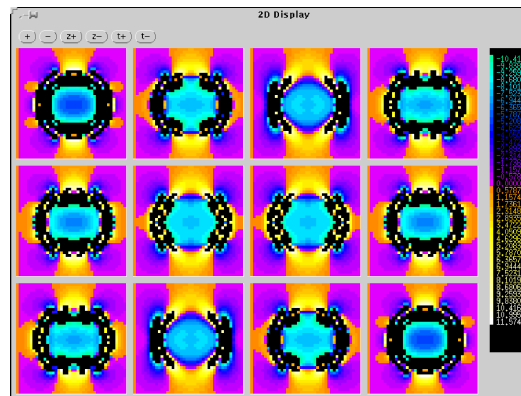
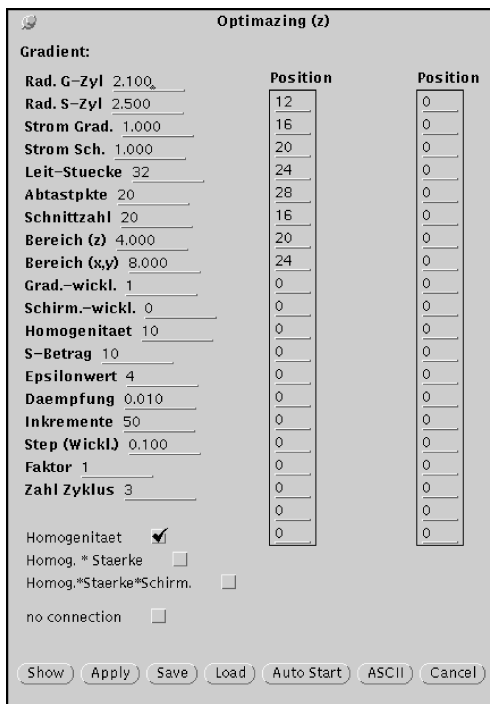
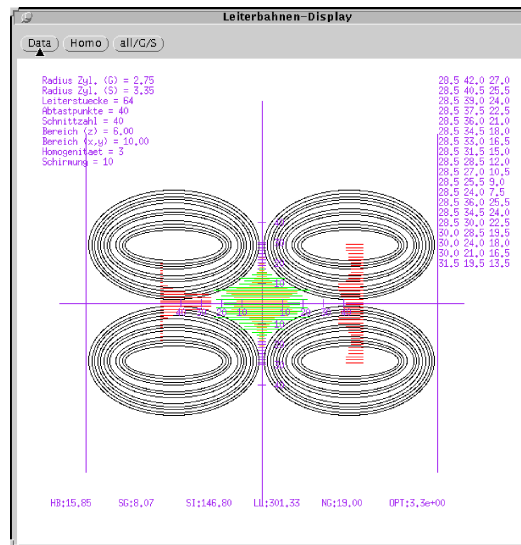
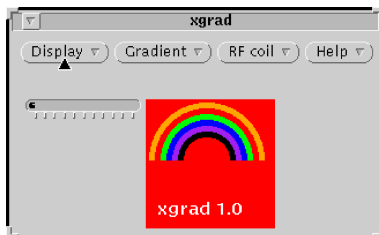
### *xback*

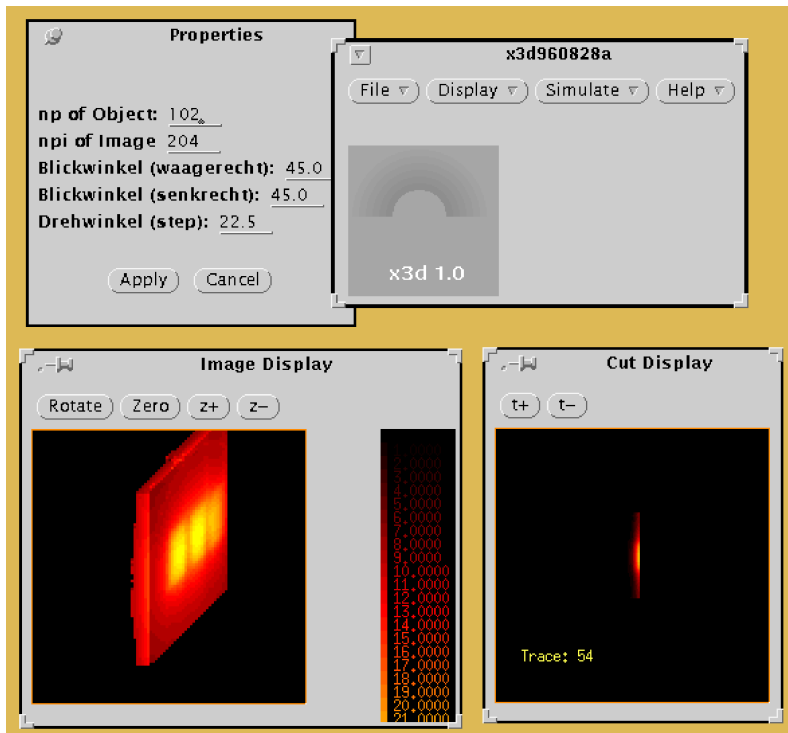
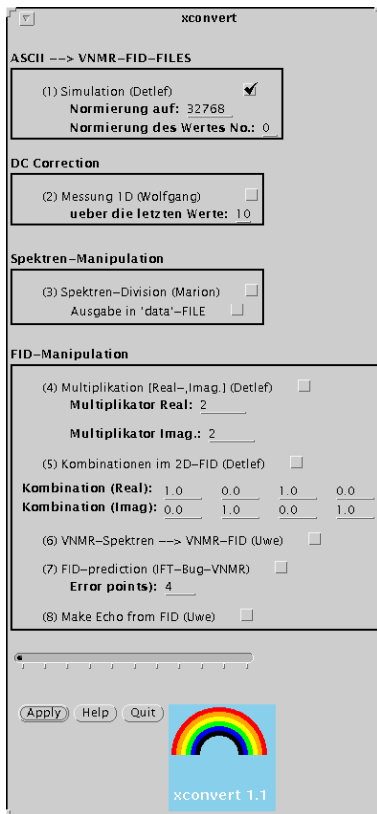


*xfit*



*xgrad*



*x3d**xconvert*

## A2: Hartley-Transformation

Ohne eine zusätzliche Faltung der eindimensionalen BP-Profile vor Ausführung der "Back-projection Reconstruction" erhält man keine korrekten Bilder. Üblicherweise wird in der NMR-Bildgebung anstelle der Fourier-Transformation die Hartley-Transformation zur Überführung von Frequenzbereichsdaten in Zeitbereichsdaten vor Durchführung der Filterung benutzt. Mögliche Filterfunktionen wurden in Abschnitt 3.4 (Abbildung 3.4.1) vorgestellt.

Hartley-Transformation als "reellwertige Alternative zur Fourier-Transformation":

$$S_k = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} f_n \left[ \cos \frac{2\pi kn}{N} + \sin \frac{2\pi kn}{N} \right]$$

Fourier-Transformation:

$$S_k = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} f_n \left[ \cos \frac{2\pi kn}{N} + i \sin \frac{2\pi kn}{N} \right]$$

Die Hartley-Transformation benötigt keine komplexwertigen Eingangsdaten und erlaubt in Analogie zur Fourier-Transformation die Ausführung der im Zeitbereich benötigten Faltung als Filterung (Multiplikation) im Frequenzbereich.

A3: "Doppel-Echo"-Experiment zur Bestimmung der Verteilung des Anisotropieparameters der segmentalen Bewegung in polymeren Netzwerken (Modell 3)

Eine neue Interpretation des in Abschnitt 5.1.1. dargestellten experimentellen Befundes beruht auf Ergebnissen eines Experimentes mit zwei variablen Echozeiten. Die Pulssequenz dieses Experimentes ist in Abbildung AA.3.1 dargestellt.

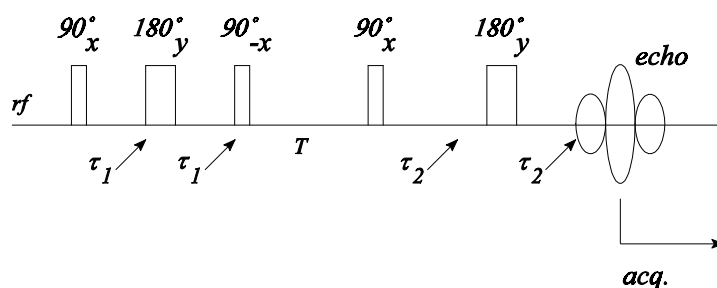
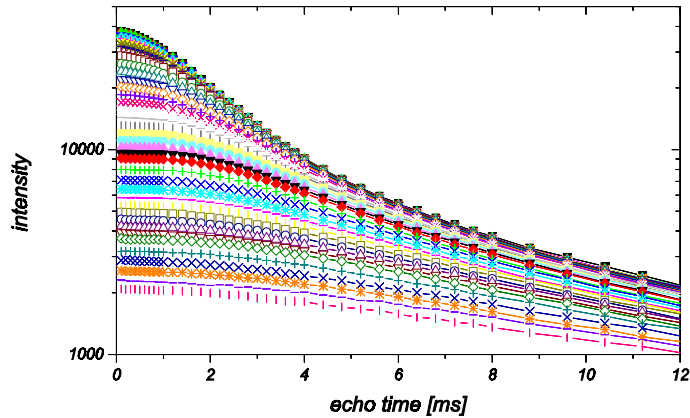


Abb. AA.3.1 : Hahnsches Spin-Echo mit variablem  $T_2$ -Filter

Das Experiment besteht aus drei Teilen. Einem Präparationsfilter ( $2 \cdot J_1$ ) folgt eine Wartezeit  $T$ , in der die verbliebene transversale Magnetisierung in der  $x,y$ -Ebene zerfallen kann. Im Anschluß wird die in der  $z$ -Richtung zwischengespeicherte Magnetisierung, der in Abhängigkeit von der Länge des Präparationsfilters zunehmend die Magnetisierungsanteile der festeren Netzwerkbestandteile fehlen, in die  $x,y$ -Ebene zurückgedreht und mittels variabler Echozeiten  $J_2$  zum Aufbau einer Relaxationskurve genutzt.

Die Sequenz zeigt Ähnlichkeit mit der Goldman-Shen-Pulssequenz. Allerdings wird hier durch Variation der Wartezeit (Mischzeit) der Effekt der Spindiffusion beobachtet.

Variiert man nun innerhalb der in Abbildung AA.3.1 beschriebenen Pulssequenz die Zeit  $J_1$ , so entsteht ein Satz von Relaxationszerfällen (beschrieben in Abbildung AA.3.2). Bemerkenswert ist das Ausftreten eines gaussförmigen Anfangsabfalls auch für mittlere und große Filterzeiten  $J_1$ .

Abb. AA.3.2 : Relaxationsabfälle mit  $J_1$  als Parameter

Durch Differenzbildung zwischen benachbarten Relaxationskurven ( $M(J_2, J_{1,n}) - M(J_2, J_{1,n+1})$ ) erhält man folgenden Satz von Kurven (Abbildung AA.3.3).

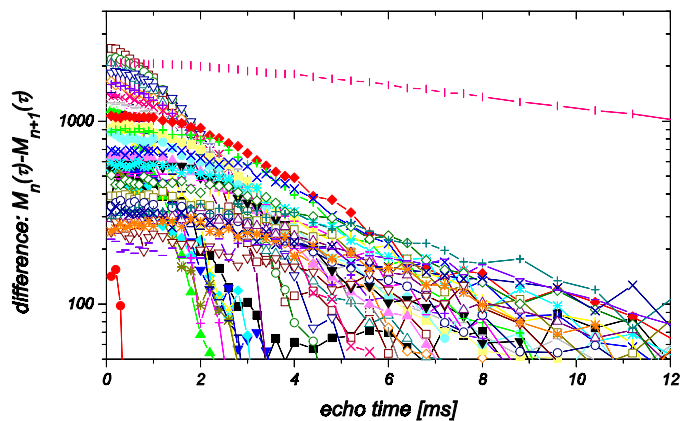


Abb. AA.3.3 : Differenzkurven

Die Differenzkurven lassen sich unter Verwendung von Gleichung (AG.3.1) anpassen. Auf die Berücksichtigung von  $T_2$  wurde zugunsten der Fit-Stabilität verzichtet. Außerdem ist zu erwarten, daß das  $T_2$  für die segmentale Bewegung groß gegenüber den Echozeiten  $J_2$  ist.

$$M_n(t) = A_n * \exp \left\{ - \frac{q_n * M_2 * t^2}{2} \right\} \quad (\text{AG.3.1})$$

Dabei ist zu bemerken, daß die Anisotropiefaktoren  $q_n$  gemäß dem zu erwartenden Verhalten mit wachsendem  $n$  abnehmen. Dieses Verhalten entspricht der Annahme, daß die Magnetisierung von Segmenten, die sich stärker anisotrop bewegen, zuerst nicht mehr zur Relaxationskurve beitragen, gut bewegliche Segmente hingegen auch für lange Präparationsfilter einen Magnetisierungsbeitrag zum Gesamtsignal liefern.

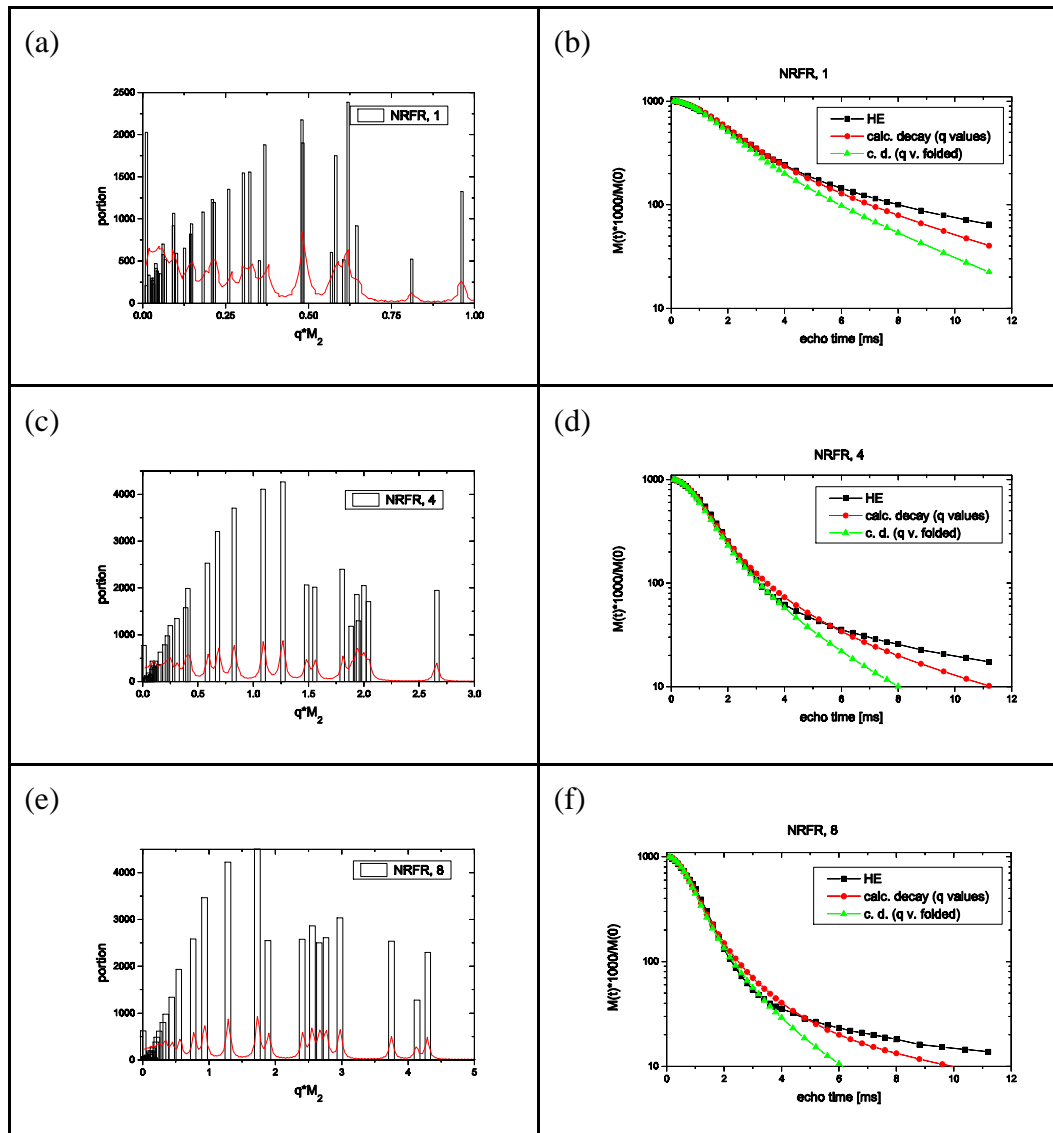


Abb. AA.3.4:  $q$ -Verteilung (schwarz, durch Kurvenanpassung ermittelt) und geglättete  $q$ -Verteilung (rot, durch Faltung mit einer "Lorentzlinie" geglättet) (a, c, e); Vergleich von Relaxationskurven (b, d, f): - Hahnsches Spin-Echo  
- angepaßte  $q$ -Verteilung  
- "lorentz"-gefaltete  $q$ -Verteilung

Nach der Anpassung erhält man eine "q-Verteilung" (Verteilung des Anisotropiefaktors, Abbildung AA.3.4). Diese Verteilung entspricht jedoch noch nicht der "wahren" q-Verteilung, da zu den Differenzkurven jeweils gewichtete Magnetisierungsanteile bestimmter Netzwerkbestandteile beitragen.

Eine gegenüber dieser "halb-qualitativen" Methode verbesserte Auswertevariante ist in Arbeit. Abbildung AA.3.4 zeigt weiterhin den Vergleich des mittels Hahn-Echo gemessenen Relaxationsverlaufes der transversalen Magnetisierung mit aus angepaßter sowie geglätteter "q-Verteilung" berechneten Kurven für unterschiedlich stark vernetzte Proben einer Serie von Naturkautschukvulkanisaten.

Trotz eines anzunehmenden Fehlers, der den angepaßten q-Werten zugrunde liegen wird, und der Willkür, die bei der Wahl der Faltungsfunktion zur Glättung der "q-Verteilung" nicht verhindert werden kann, zeigen die Verteilungen in Abbildung AA.3.4 (a, c, e) eine gewisse Ähnlichkeit. So findet man zum Beispiel Maxima bei 0.6 (a), 1.9 (c) und 2.7 (e) die unter Umständen Netzwerksegmenten in der Umgebung von Netzknoten bzw. in relativ kurzen und somit gut ausgerichteten Netzketten zugeordnet werden könnten. Die steigenden Werte tragen den durch zunehmende Vernetzung verkürzten Netzketten und somit ihrer besseren Orientierung Rechnung.

Die größere Abweichung der grünen Kurve von den experimentellen Daten erklärt sich durch Probleme bei der Faltung einer Linie am Koordinatenursprung. Faltet man eine solche Linie im Fourierraum durch exponentielle Filterung, so erscheint nach anschließender Rücktransformation am Ende der q-Achse ein Teil der Linienintensität der ursprünglichen Linie am Ursprung der q-Achse. Die nun fehlende Intensität innerhalb der Verteilung für kleinste q-Werte erklärt die Abweichung in Abbildung AA.3.4 für größere Echozeiten.

Der im Hahn-Echo-Experiment mit variablen Echozeiten meßbare Zerfall der transversalen Magnetisierung läßt sich demnach mit

$$M(t) = \sum_n A_n * \exp \left\{ - \frac{q_n * M_2 * t^2}{2} \right\} \quad (\text{AG.3.2})$$

beschreiben.

Es konnte durch Anwendung des Goldman-Shen-Experimentes bzw. durch Variation der Zeit T im Hahn-Echo-Experiment mit variablem T<sub>2</sub>-Filter nachgewiesen werden, daß das Auftreten von gaußförmigen Anfangsabfällen auch für größere Filterzeiten J<sub>1</sub> nicht durch Spindiffusion bedingt ist. Abbildung AA.3.5 beweist diese Aussage.



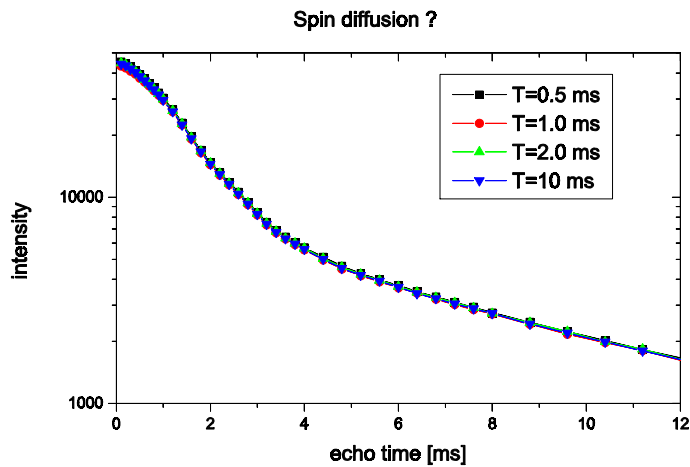


Abb. AA.3.5: Test auf Spindiffusion während T als Ursache für die gaußförmigen Anfangsabfälle der transversalen Magnetisierung auch für große Werte von  $J_1$

Im Bild einer Verteilung des Anisotropieparameters  $q$  der segmentalen Bewegung existieren in einem polymeren Netzwerk Volumenbereiche, die sich durch unterschiedliche Behinderung der Segmentbewegungen auszeichnen (Abbildung AA.3.6). Die Bezeichnungen (a), (b), (c), (x) und (y) entsprechen Abbildung 5.1.2.

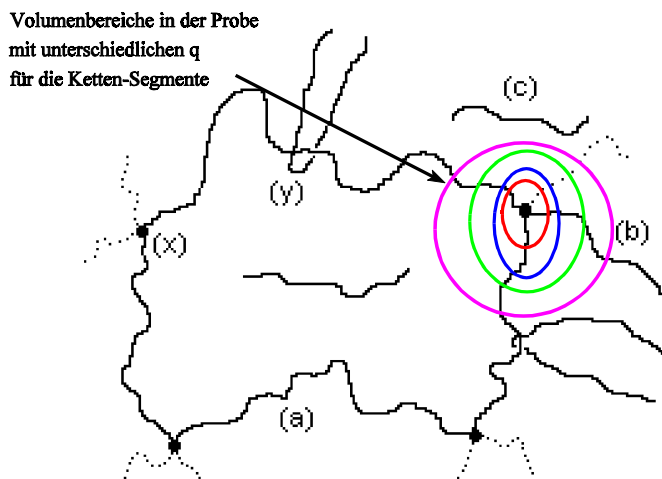


Abb. AA.3.6: Modifiziertes Netzwerkmodell (Volumenbereiche in einem polymeren Netzwerk, die sich durch unterschiedliche Werte für den Anisotropiefaktor der segmentalen Bewegung auszeichnen)

Eine genaue Zuordnung der einzelnen Maxima innerhalb der ermittelten "q-Verteilung" zu bestimmten Teilen des Netzwerkes (Netzketten, Kettenenden, Solanteil) ist zur Zeit noch nicht mit Sicherheit zu treffen. Sehr wahrscheinlich sind für die einzelnen Netzwerkeile wiederum Verteilungen des Anisotropieparameters der segmentalen Bewegung anzunehmen, die sich überlappen werden. So ist damit zu rechnen, daß Segmente in Kettenenden, die sich in unmittelbarer Umgebung von Netzknoten befinden, in ihrer freien Bewegung stärker eingeschränkt sind als Segmente aus dem Mittelteil von Netzketten.

Weitere offene Fragen sind:

- (1) Gelingt es, einen stabilen mathematischen Algorithmus zu definieren, der es erlaubt, aus einem Satz an Relaxationskurven (Abbildung AA.3.2) oder einer durch Kurvenanpassung der Differenzkurven (Abbildung AA.3.3) eine "wahre" Verteilung des Anisotropieparameters  $q$  zu finden ?
- (2) Ist die Berechnung makroskopischer Parameter (z.B. mittlere Netzknotendichte) aus der "q-Verteilung" möglich ?
- (3) Existiert eine sinnvolle Breite und Form der Faltungsfunktion für die gemessenen  $q$ -Werte ?
- (4) Führen unterschiedliche Netzwerke automatisch zu unterschiedlichen "q-Verteilungen" ?
- (5) Kann man innerhalb der "q-Verteilung" Netzwerksegmente und Segmente anderer Netzwerkeile unterscheiden ?
- (6) Ist die Vernachlässigung des  $T_2$ -Effektes bei der Wahl der Fitfunktion für die Differenzkurven insbesondere im Hinblick auf die Stabilität der Anpassung zulässig ?

Die Erweiterung zur Bildgebungsmethode (Ermittlung der orts aufgelösten  $q$ -Verteilung) scheitert sicherlich an dem für die Differenzkurvenbildung notwendigen SRV und somit an der erforderlichen Meßzeit.

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Mir ist bekannt, daß jeder Verstoß gegen die Grundsätze ehrlicher wissenschaftlicher Arbeit geahndet wird.

Halle, 4. April 1998

# Lebenslauf

Name: Uwe Heuert  
Geburtsdatum: 24. April 1968 in Riesa  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## Schulbildung

1974 - 1984 Polytechnische Oberschule in Zeulenroda und Wittenberg  
1984 - 1986 Abitur an den Spezialklassen für Chemie der Technischen Hochschule "Carl Schorlemmer" Merseburg

## Studium

09/1988 - 03/1994 Diplomstudiengang Physik an der TH Merseburg /  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
04/1993 - 03/1994 Diplomarbeit unter der Anleitung von Prof. H. Schneider am  
Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg  
*"Bestimmung dynamischer und struktureller Netzwerkparameter  
von Naturkautschuk-Vulkanisaten mittels transversaler <sup>1</sup>H-NMR-  
Relaxation"*  
04/1994 - 03/1998 Promotionsarbeit bei Prof. H. Schneider am Fachbereich Physik  
der Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg  
*"Konstruktion, Aufbau und Test eines NMR-Imaging-Zusatzes  
zur Untersuchung struktureller und dynamischer Inhomogenitäten  
in polymeren Materialien"*

## Tätigkeiten

09/1986 - 10/1986 studentische Hilfskraft am Fachbereich Physik der TH Merseburg  
11/1986 - 04/1988 Grundwehrdienst  
05/1988 - 06/1988 studentische Hilfskraft am Fachbereich Physik der TH Merseburg  
04/1994 - 03/1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Fachgruppe NMR des  
Fachbereiches Physik der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg  
seit 1995 zeitlich befristete Tätigkeiten als wissenschaftliche Hilfskraft im  
Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg (vorrangig: *"Aufbau und Administration des  
Rechnernetzes der Arbeitsgruppe"*)