2 Theorie und Grundlagen

2.1 Gele und Emulsionen

2.1.1 Tenside

2.1.1.1 Amphiphilie

Als amphiphil werden Moleküle bezeichnet, die aus wenigstens zwei Molekülteilen bestehen, von denen der eine in einem spezifischen Lösungsmittel löslich ist (lyophiler Teil), während der andere unlöslich ist (lyophober Teil)[11]. Für den Fall, dass das Lösungsmittel Wasser ist, spricht man auch vom hydrophilen bzw. hydrophoben Teil, wobei der hydrophile Teil als „Kopf“ und der hydrophobe Teil als „Schwanz“ bezeichnet wird (Abb.1).

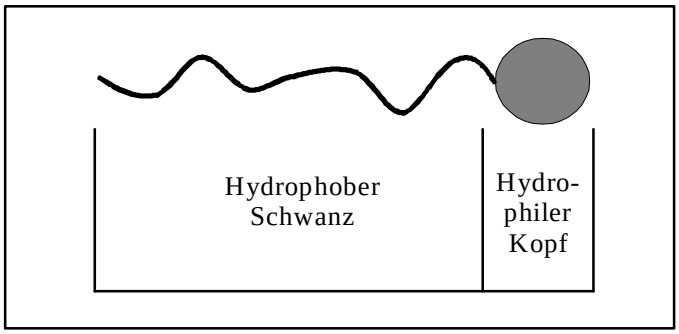


Abb.1: Schematische Darstellung eines amphiphilen Moleküls.

Gelöste Amphiphile reichern sich an Grenzflächen, wie z.B. Lösung/Luft oder Lösung/Öl, an, denn dort finden die verschiedenen Molekülteile die jeweils günstigste Umgebung vor. Durch die entstehenden monomolekularen Adsorptionsschichten werden die freie Energie des Systems reduziert und die Grenzflächen in ihren physikochemischen Eigenschaften verändert. Amphiphilie hat also die Grenzflächenaktivität eines Stoffes zur Folge. Die Anreicherung von Amphiphilen an Grenzflächen bedingt eine Herabsetzung der Grenzflächenspannung, daher nennt man derartige Stoffe auch Tenside. Der hydrophobe Schwanz eines Tensids ist meistens eine lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit acht bis achtzehn Kohlenstoffatomen. Die hydrophile Kopfgruppe ist normalerweise am Ende der Kohlenwas-

serstoffkette „befestigt“. Sie ist hoch polar und kann sowohl ionisch als auch nichtionisch sein. Der Grad der Kettenverzweigung, die Position der polaren Kopfgruppe und die Länge der Kohlenwasserstoffkette sind Parameter, die die physikochemischen Eigenschaften eines Tensids entscheidend bestimmen.

2.1.1.2 Aggregation von Tensiden

Eine weitere Basiseigenschaft der Tenside, neben der Tendenz zur Adsorption an Grenzflächen, ist, dass sie in Lösung dazu neigen Aggregate, sog. Mizellen, zu formen. Ist das Lösungsmittel Wasser, so lagern sich die amphiphilen Moleküle in einer Art und Weise zusammen, dass der Kontakt der hydrophoben Schwänze mit dem umgebenden Wasser minimiert und so die freie Energie des Systems reduziert wird[12] (Abb.2). Die hydrophilen Kopfgruppen wechselwirken mit dem Wasser und benachbarten Aggregaten und verhindern so ein Ausfallen des Tensids aus der Lösung.

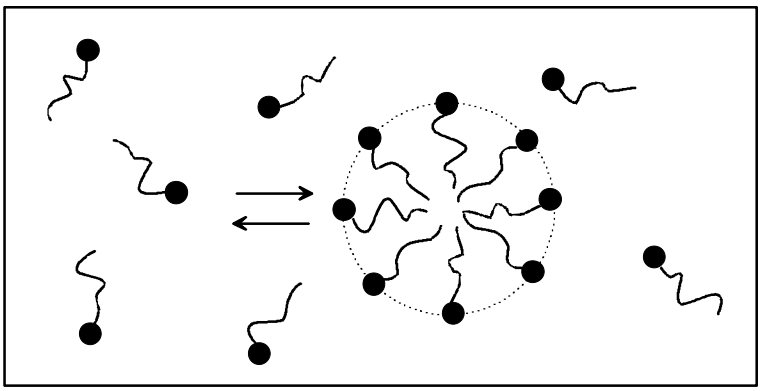


Abb.2: Reversible Mizellbildung in einer Tensidlösung.

Die Bildung von Mizellen aus Tensidmolekülen in wässrigen Lösungen beginnt erst oberhalb einer bestimmten Temperatur (Krafft-Temperatur), wenn die Monomerlöslichkeit des Tensids eine charakteristische Konzentration, die sog. kritische Mizell-Konzentration (CMC), erreicht hat. Die Struktur der geformten Mizellen ist im Wesentlichen vom Verhältnis zwischen hydrophobem Kopf und hydrophilem Schwanz des Tensids abhängig. Einfache Strukturregeln, resultierend aus Analysen von Aggregaten unterschiedlicher geometrischer Form, sind in Abbildung 3 dargestellt. Ist die Kopfgruppe relativ groß im Verhältnis zum Schwanz, führt das zu einer starken Krümmung der Grenzfläche zwischen dem Aggregat und der Lösung, und es bildet sich eine Kugelmizelle aus. Haben Kopf und Schwanz gleich großen Platzbedarf

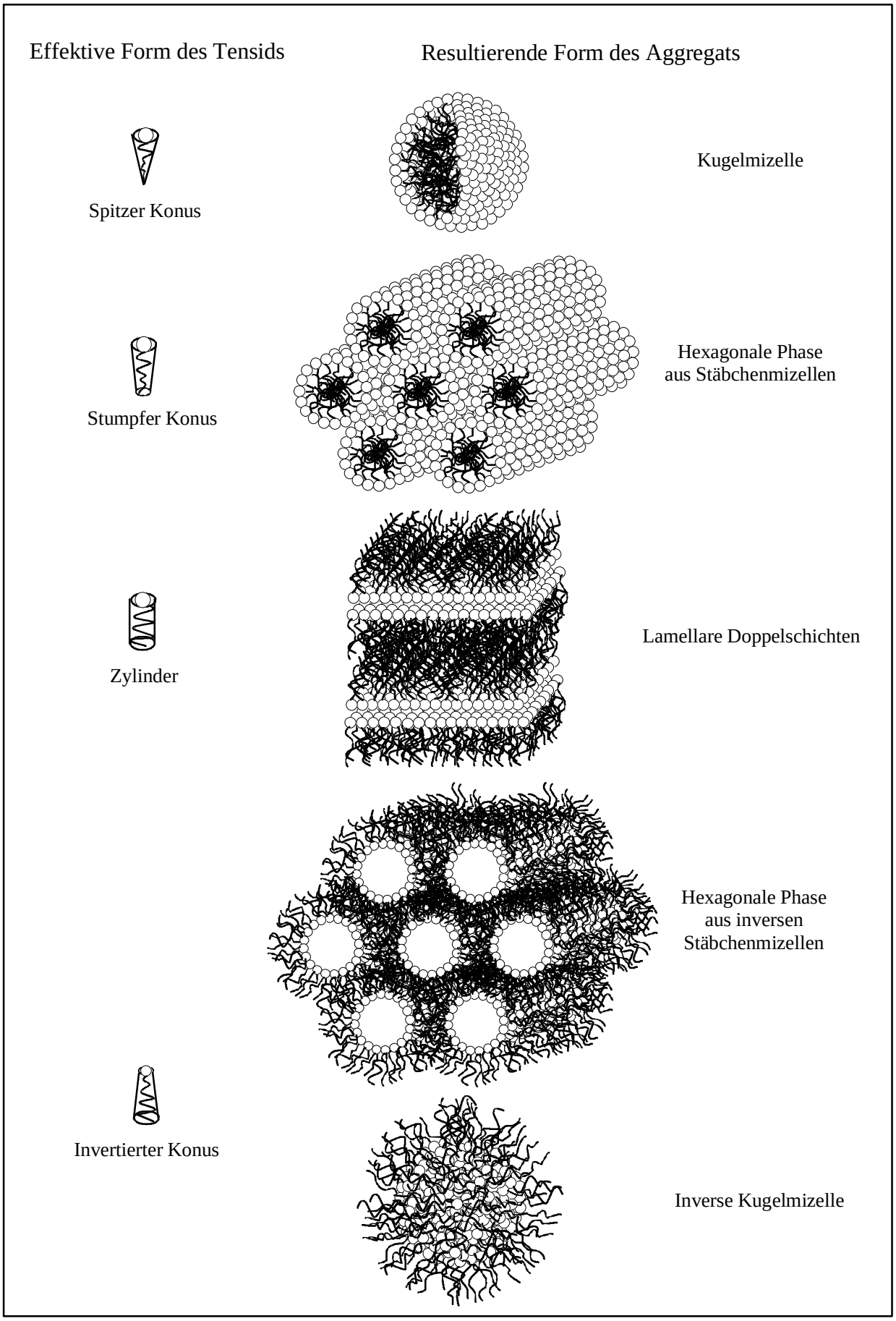


Abb.3: Bevorzugte Aggregatstruktur in Abhängigkeit von der effektiven Form des Tensids.

so erhält man eine ebene Tensiddoppelschicht. Umgekehrte Größenverhältnisse führen zu inversen Aggregatstrukturen (z.B. inverse Kugelmizelle).

2.1.2 Monoglycerid-Gele

Monoglyceride sind Partialester des Glycerins mit höhermolekularen natürlichen Fettsäuren, die (normalerweise) eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen besitzen[13]. Abbildung 4 zeigt die molekulare Struktur der für diese Arbeit wichtigen gesättigten 1-Monoglyceride der Stearin-, der Palmitin- und der Myristinsäure.

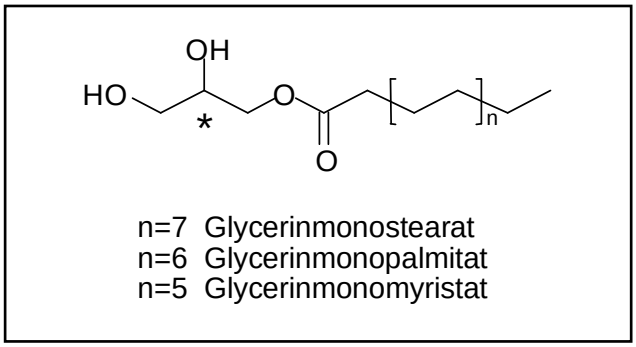


Abb.4: Strukturformel verwendeter Monoglyceride, bestehend aus einer Fettsäurekette verestert mit einem Glycerolgerüst. Der Stern markiert das chirale Kohlenstoffatom.

Als Lipidmoleküle sind Monoglyceride amphiphil und gehören zur Gruppe der nichtionischen Tenside. In Wasser zeigen sie ein polymorphes Verhalten[14,15,16] mit Übergängen zwischen verschiedenen flüssig-kristallinen und gel-kristallinen Phasen. Dieses temperaturabhängige Phasenverhalten[17,18] ist in Abbildung 5 für ein System aus gesättigtem Monoglycerid und Wasser bei einer Gewichtskonzentration kleiner als 40% dargestellt.
Oberhalb der Krafttemperatur der Kohlenstoffketten (dem „Schmelz“-Punkt eines Amphiphils in Wasser) ordnen sich die Monoglyceridmoleküle zu lamellaren Doppelschichten der flüssig-kristallinen Phase L_α. Die seitliche Beweglichkeit der Monoglyceridmoleküle ist hier sehr hoch und es finden viele gauche-trans Konformationsübergänge statt. Übliche Monoglyceride sind aufgrund des chiralen C-Atoms (Abb.4) eine racemische Mischung von zwei Stereoisomeren[19,20]. Diese D und L Formen des Monoglycerids sind in der L_α-Phase genau gemischt und jede der Hälften der Doppelschicht ist racemisch. Sinkt die Temperatur unter die Krafttemperatur, so formt sich die lamellare Phase in eine α-Gel Phase um, die aus

Monoglycerid-Doppelschichten besteht, welche durch Schichten von Wasser getrennt sind[14,15,21]. Der racemische Zustand der Doppelschichten bleibt hier erhalten, die molekulare Mobilität ist jedoch drastisch reduziert. Gauche-trans Übergänge sind nicht mehr möglich und alle Monoglyceridmoleküle richten sich innerhalb der Doppelschichten ähnlich einer α-kristallinen Packung in all-trans Formation aus.

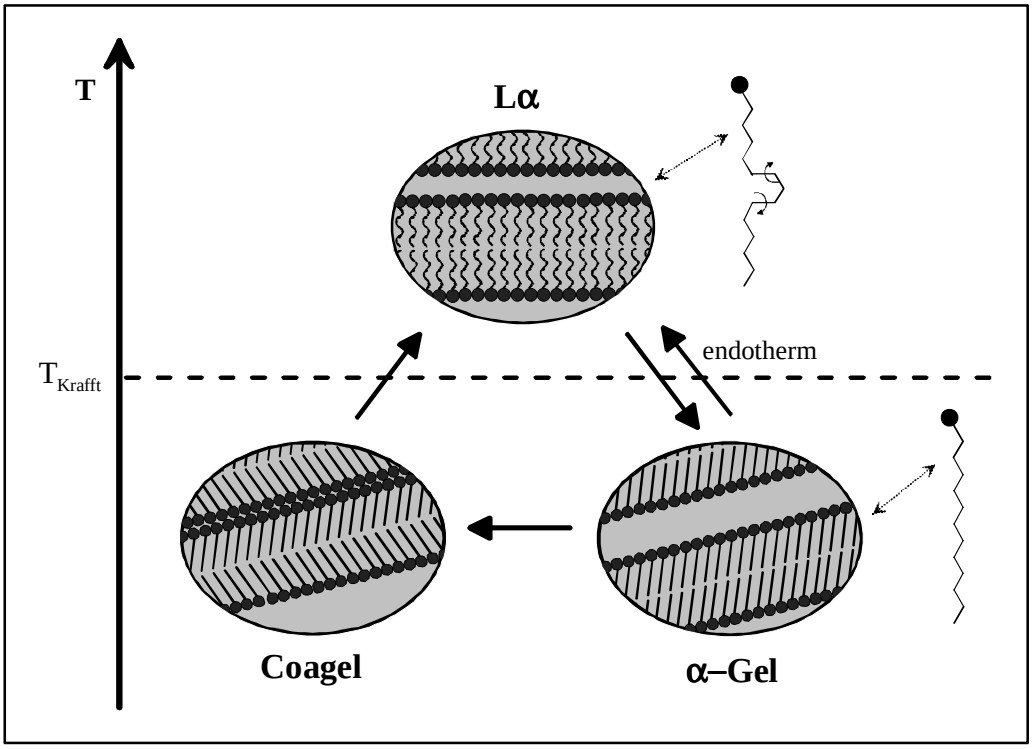


Abb.5: Schematische Darstellung der Phasenübergänge in Abhängigkeit von der Temperatur. Von der flüssig-kristallinen lamellaren Phase (sowohl gauche als auch trans Konformation) über die α-Gel (nur trans Konformation) zur Coagel Phase.

Das α-Gel ist thermodynamisch nicht stabil und unterhalb der Kraffttemperatur beobachtet man einen zeitabhängigen Phasenübergang von den metastabilen α-Kristallen zu stärker geordneten β-Kristallen in der sog. Coagelphase[7]. Voraussetzung für die Bildung von β-kristallinen Strukturen bei Monoglyceriden ist die Aufteilung der optischen Antipoden L und D auf die Hälften der Doppelschicht[19,20]. Diese massive Reorganisation der Moleküle geschieht entweder über laterale Diffusion oder über flip-flop Prozesse, bei denen ein Molekül von einer zur anderen Seite der Doppelschicht umklappt. Die β-kristalline Struktur besteht somit aus einer regelmäßigen Stapelung von gegenüberliegenden D und L Schichten, die stabilisiert wird durch ein Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den polaren Kopfgruppen der Monoglyceride und zwar sowohl innerhalb als auch zwischen den Doppelschichten. Durch die Bildung dieser Wasserstoffbrückenbindungen wird das

Hydratationswasser vollständig aus dem Kristallgitter vertrieben[7,8]. Die Coagelphase ist daher als eine Dispersion von Monoglycerid-β-Kristallen im Dispersionsmittel Wasser zu beschreiben (woher auch die Bezeichnung als Gel rührt[22]). Elektronenmikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass das Coagel aus einem dreidimensionalen Netzwerk von plattenartigen Kristallen besteht, die Domänen von Wasser einschließen[23]. Ein solches kristallines Netzwerk mit Wasser in den Zwischenräumen ist in Abbildung 6 dargestellt.

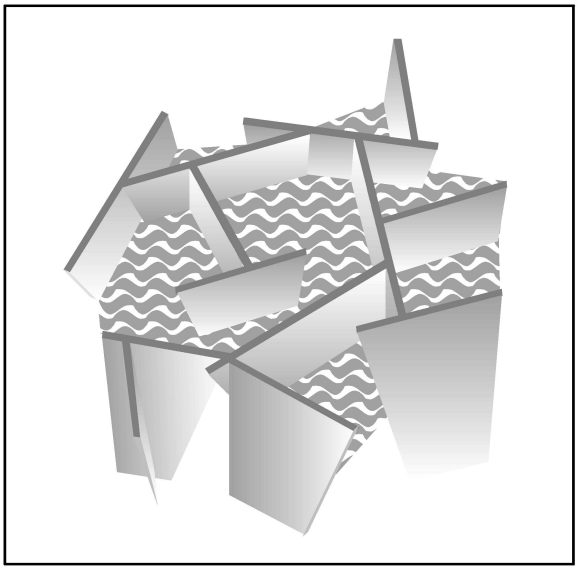


Abb.6: Schematische Darstellung der Coagelphase bestehend aus einem Netzwerk kristalliner Platten, in dessen Zwischenräumen Wasser eingeschlossen ist.

Die Beschaffenheit des kristallinen Netzwerks der Coagelphase von Monoglycerid-Wasser-Systemen wird durch die Konzentration des Monoglycerids (MG) entscheidend beeinflusst. Differential Scanning Calorimetry- und NMR-Untersuchungen haben gezeigt[7], dass sich der Phasenübergang zwischen α-Gel und Coagel durch eine Änderung im Kristallisationsprozess in Abhängigkeit von der MG-Konzentration auszeichnet. Die Dimensionalität des Kristallwachstums erfährt mit steigender MG-Konzentration einen Übergang von zweidimensionalem zu dreidimensionalem Wachstum. Für geringe MG-Konzentrationen findet das Kristallwachstum beim Phasenübergang nur innerhalb der Doppelschichten statt. Da aber der Abstand der Doppelschichten proportional zur MG-Konzentration schrumpft, können mit steigender MG-Konzentration Doppelschichten aneinander koppeln und dies ermöglicht Kristallwachstum auch zwischen den Doppelschichten. Abbildung 7 veranschaulicht den Kristallisationsprozess beim Phasenübergang zum Coagel in Abhängigkeit von der MG-Konzentration. Mit steigender MG-Konzentrationen entstehen während der Kristallisation

immer mehr kristalline Platten im Netzwerk, die hauptsächlich in lateraler Richtung wachsen, damit länger bzw. höher werden und Verbindungen zu Nachbar-Platten bilden. Ab einer bestimmten MG-Konzentration, die von der Art des Monoglycerids abhängig ist, ändert sich der Kristallisationsprozess derart, dass das Wachstum senkrecht zu den Platten über das seitliche Wachstum dominiert. Die Anzahl der kristallinen Platten bleibt dann konstant und die Platten werden nicht mehr viel größer, sondern dicker.

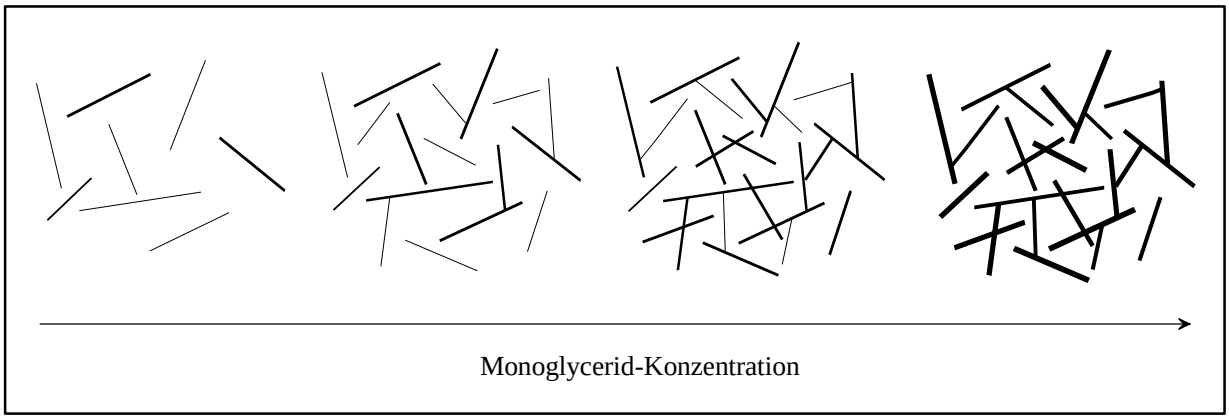


Abb.7: Kristallisationsprozess zur Coagelphase in Abhängigkeit von der Monoglycerid-Konzentration.

2.1.3 Wasser-in-Öl-Emulsionen

Emulsionen sind heterogene Systeme bestehend aus einer Flüssigkeit, die in einer anderen in Form von Tropfen dispergiert ist. Die zwei Flüssigkeiten, normalerweise Öl und Wasser, sind nicht mischbar und chemisch nicht reaktiv. Man unterscheidet gewöhnlich zwischen Öl-in-Wasser(O/W)- und Wasser-in-Öl(W/O)-Emulsionen, wobei die zuerst genannte Phase die dispergierte und die zweitgenannte die kontinuierliche Phase darstellt. Gebildete Emulsionen sind thermodynamisch nicht stabil, da die Flüssigkeiten bestrebt sind den Kontaktbereich zwischen ihnen so klein wie möglich zu machen.

Im Schrifttum über Emulsionen tauchen gewöhnlich vier Begriffe auf, die die Stabilität von Emulsionen betreffen: Demulgierung, Koaleszenz, Aufrahmen und Flokkulation (Abb.8). Wenn in der Emulsion zwei oder mehr Tropfen zusammenkommen und einen einzelnen Tropfen mit größerem Volumen aber kleinerer Oberfläche bilden, spricht man von Koaleszenz. Diesem mikroskopischen Prozess folgt als makroskopisch sichtbare Konsequenz die Demulgierung, auch Brechung genannt. Bei diesem Prozess erfolgt eine Separation der beiden Phasen und es existieren keine individuellen Tropfen mehr. Dabei gehen auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie die Stabilität der Emulsion verloren.

Bei der Flokkulation erfolgt eine gegenseitige Bindung zwischen individuellen Tropfen die zur Bildung von Aggregaten oder losen Ansammlungen führt, in denen, im Gegensatz zur Koaleszenz, keine Reduktion der Oberfläche erfolgt und die Identität jedes Tropfen bestehen bleibt[24]. Das sog. Aufrahmen ist praktisch nur eine Steigerung der Flokkulation, wobei ebenfalls die individuellen Tropfen erhalten bleiben. Aufrahmen ist ein Prozess, der mit fortschreitender Zeit in jeder Emulsion stattfindet, in der die zwei Phasen unterschiedliche Dichten haben. Sowohl Flokkulation als auch Aufrahmen sind reversible Prozesse, während Koaleszenz und Demulgierung irreversibel sind.

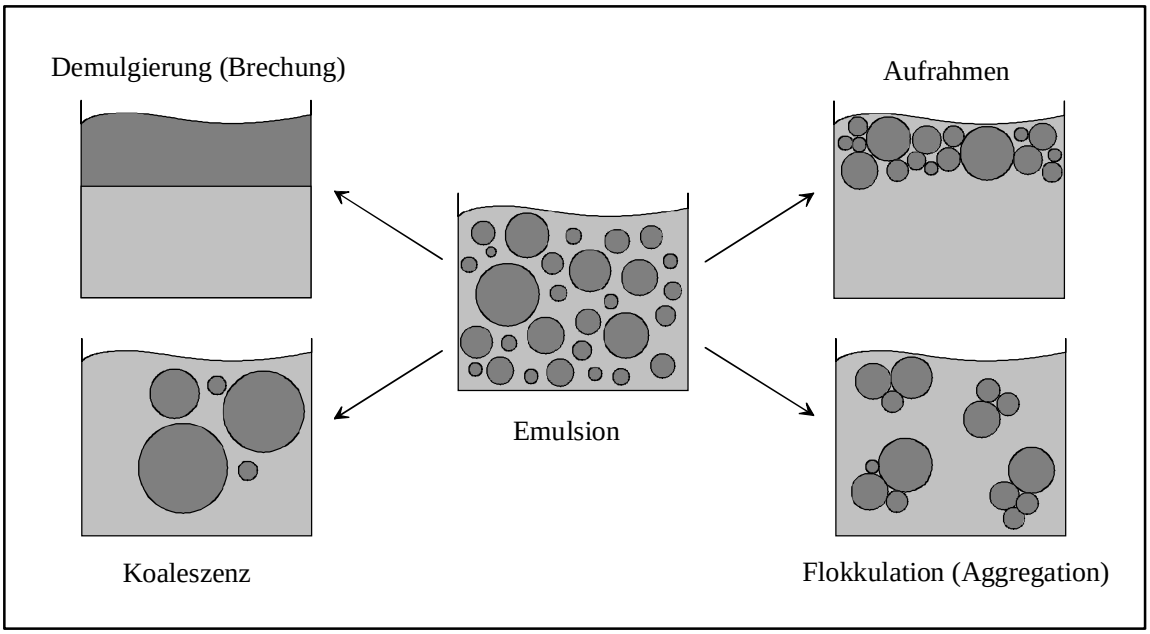


Abb.8: Mögliche Entwicklungen (Prozesse) einer Emulsion in Abhängigkeit ihrer kolloiden Stabilität.

Zur Herstellung beständiger Emulsionen benötigt man eine „Schutzsubstanz“, die die Koaleszenz verhindert, einen sog. Emulgator. Als Emulgatoren lassen sich Tenside, in ihrer Eigenschaft als oberflächenaktive Substanzen, verwenden, die an der Wasser-Öl-Grenzfläche adsorbieren und akkumulieren[25]. Sie setzen so die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen herab und stabilisieren die Emulsion sowohl durch Grenzflächenfilme als auch durch sterische oder elektrische Barrieren. Dadurch wird eine Koaleszenz der emulgierten Teilchen verhindert. Die Art der verwendeten Emulgatoren beeinflusst den Emulsionstyp, d.h. Emulgatoren mit vorwiegend hydrophilen Eigenschaften begünstigen die Bildung von O/W-Emulsionen, während solche mit überwiegend lipophilen Eigenschaften vornehmlich W/O-Emulsionen bilden (Regel von Bancroft).

Um Emulsionen über einen längeren Zeitraum stabil zu halten werden Hilfsmittel benötigt, welche die Sedimentation der Tropfen und die letztendlich daraus resultierende Phasenseparation, den thermodynamisch-stabilen Endzustand, unterbinden bzw. hinauszögern. Bei W/O-Emulsionen besteht unter bestimmten Bedingungen die Möglichkeit, bei genügend hoher Konzentration von Tensidmolekülen, durch Flokkulation ein Netzwerk von Wassertropfen („Emulsionsgel“) zu bilden, durch das die Sedimentation und damit eine Phasentrennung verhindert wird. Eine anfänglich flüssige Emulsion wird so zu einem hoch visko-elastischen Material. Um dies zu erreichen gibt man zu einer mit einem „guten“ Emulgator stabilisierten W/O-Emulsion zusätzlich einen „schlechten“ Emulgator hinzu. Schlecht bedeutet hier, dass der Emulgator nicht die Fähigkeit hat, die Tropfen der Emulsion über einen langen Zeitraum gegen Koaleszenz zu schützen. Der zweite Emulgator verdrängt an der Wasser-Öl-Grenzfläche teilweise den ersten Emulgator und reduziert damit die Stabilität der Tropfen. Die so destabilisierten Wassertropfen lagern sich dann zu einem Netzwerk zusammen (Flokkulation). Um eine Koaleszenz der Tropfen zu vermeiden wird der wässrigen Phase ein Geliermittel zugesetzt. Der gesamte Vorgang ist in Abbildung 9 dargestellt. Die Konsistenz solcher flokkulierten Emulsionen variiert von gießbar/flüssigkeitsartig bis hoch-elastisch/gelartig abhängig vom jeweiligen Geliermittel. Die Details des Flokkulationsmechanismus und die Art der adhäsiven Kräfte zwischen den flokkulierten Tropfen sind noch nicht vollständig verstanden.

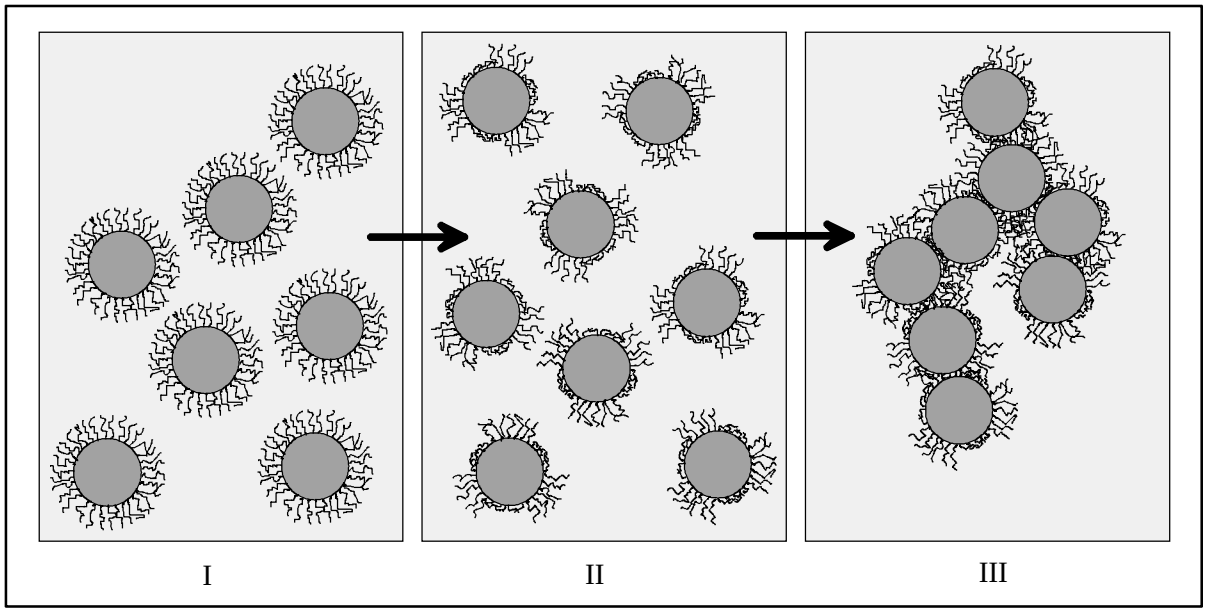


Abb.9: Schematische Darstellung der Entstehung eines Netzwerks aus Wassertropfen. Stufe I: Herstellung einer W/O-Emulsion mit einem guten Emulgator der sich an der W/O-Grenzfläche anlagert und die Tropfen stabilisiert. Stufe II: Zugabe eines schlechten Emulgators der teilweise den ersten Emulgator von der Grenzfläche verdrängt und so die Tropfen destabilisiert. Stufe III: Flokkulation der destabilisierten Wassertropfen zu einem Netzwerk. Ein zugesetztes Geliermittel verhindert die Koaleszenz der Tropfen.

2.2 Grundlagen der NMR-Spektroskopie

2.2.1 Präzession und Zeeman-Niveaus

Atomkerne mit einer von null verschiedenen Kernspinquantenzahl I besitzen, resultierend aus ihrer Eigenrotation durch den Drehimpuls **P**, ein magnetisches Dipolmoment **μ**.
Setzt man das magnetische Dipolmoment eines Kerns einem externen, statischen Magnetfeld $\mathbf{B_0}$ aus, so präzediert dieses um den Feldvektor von $\mathbf{B_0}$. Die Frequenz dieser Präzession wird als Larmorfrequenz ω_0 bezeichnet und steht in direkter Proportionalität zur Stärke des angelegten Magnetfeldes:

$$\omega_0 = \gamma \mathbf{B_0}. \qquad (1)$$

Die gyromagnetische Konstante γ ist für jedes Isotop der verschiedenen Elemente eine charakteristische Konstante[26].

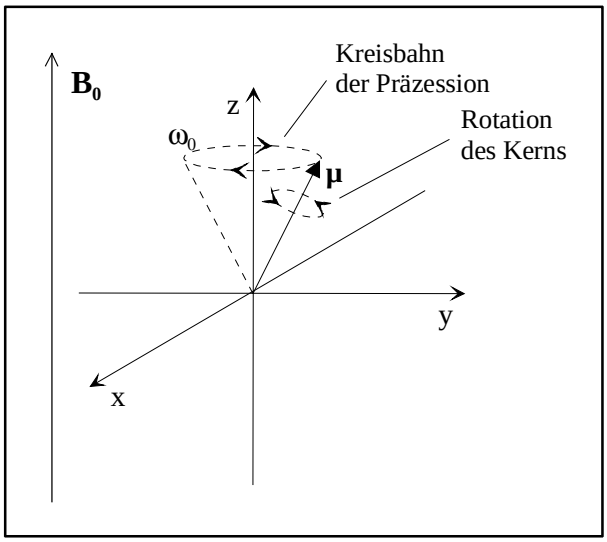


Abb.10: Larmor-Präzession des magnetischen Moments eines rotierenden Kerns im statischen Magnetfeld[27].

Die mathematische Beziehung zwischen dem Vektor des magnetischen Dipolmomentes **μ** und dem Kerndrehimpulsvektor **P** ist gegeben durch

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{P}. \qquad (2)$$

Die Länge des Kerndrehimpulsvektors ist definiert als

$$|\mathbf{P}| = \frac{h}{2\pi}\sqrt{I(I+1)} = \hbar\sqrt{I(I+1)} \tag{3}$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum beschreibt. In einem statischen Magnetfeld $\mathbf{B_0}$ orientiert sich der Drehimpuls so im Raum, dass seine Komponente in Feldrichtung $\mathbf{P_z}$ bestimmt wird durch

$$\mathbf{P_z} = m_I \hbar \mathbf{e_z}\,. \tag{4}$$

Hierbei ist $\mathbf{e_z}$ der Einheitsvektor und m_I die Magnetquantenzahl. Sie definiert die möglichen Projektionen des Drehimpulsvektors auf die äußere Vorzugsrichtung (hier Feldrichtung) und kann die Werte m_I = I, I-1, ..., -I annehmen. Resultierend hieraus gibt es (2I+1) verschiedene Einstellungsmöglichkeiten von Drehimpuls und magnetischem Moment (Richtungsquantelung).

Die potentielle Energie eines magnetischen Dipols im Magnetfeld $\mathbf{B_0}$ beträgt

$$E_{pot.} = -\boldsymbol{\mu}_z \cdot \mathbf{B_0} = -\gamma \mathbf{P_z} \cdot \mathbf{B_0} = -\gamma m_I \hbar \mathbf{B_0}\,. \tag{5}$$

Somit ergeben sich (2I+1) energetisch nicht mehr entartete, äquidistante Energiezustände, die sogenannten Zeeman-Niveaus[28].

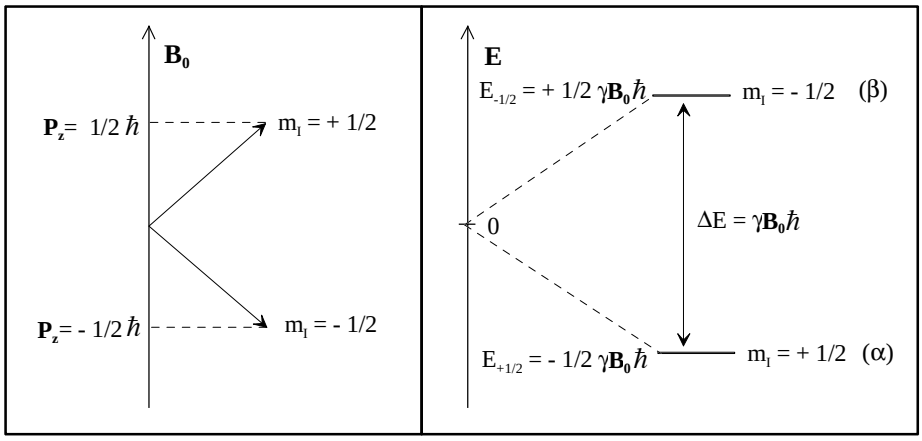


Abb.11: Richtungsquantelung des Drehimpulses im Magnetfeld B_0 für Kerne mit I=1/2.

Abb.12: Energieniveauschema für Kerne mit I=1/2 im Magnetfeld B_0 (Spinzustände α und β).

Für Protonen mit der Kernspinzahl I=1/2 existieren demnach zwei Spinzustände α und β (entsprechend m_I = +/- ½), deren Energiedifferenz $\Delta E_{pot.}$ über

$$\Delta E_{pot.} = \gamma \hbar \mathbf{B_0} \tag{6}$$

von der Magnetfeldstärke abhängt. Bezeichnet man die Anzahl der Kerne im energieärmeren bzw. energiereicheren Zustand mit N_α bzw. N_β, so ergibt sich aus

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E_{pot.}}{k_B T_{abs.}}} \tag{7}$$

die Verteilung der Kerne auf die verschiedenen Energieniveaus im thermischen Gleichgewicht, die sogenannte Boltzmann-Verteilung[29]. Hier ist k_B die Boltzmann-Konstante und $T_{abs.}$ die absolute Temperatur. Bei handelsüblichen NMR-Magnetfeldern ist der Energieunterschied ΔE für Protonen sehr gering, daher sind die Niveaus nahezu gleichbesetzt.

2.2.2 Der Pulswinkel und die Relaxation

Im Kernresonanz-Experiment werden in einer Probe Übergänge zwischen benachbarten Energieniveaus (Δm=1) durch Einstrahlung eines Radiofrequenz(RF)-Pulses induziert. Erzeugt wird dieser Impuls durch Einstrahlung eines oszillierenden Magnetfeldes $\mathbf{B_1}$ (Radiofrequenz(RF)-Puls), dessen Frequenz ω der Resonanzbedingung

$$\Delta E_{pot.} = h\frac{\omega}{2\pi} = \gamma \hbar \mathbf{B_0} \tag{8}$$

genügen muss. Dieses RF-Feld wirkt z.B. in x-Richtung auf die Probe und der magnetische Vektor dieser elektromagnetischen Welle tritt in Wechselwirkung mit der makroskopischen Magnetisierung **M** (Summe der z-Komponenten aller magnetischen Kernmomente einer Probe). Dabei wird **M** in der zur Einstrahlrichtung senkrecht stehenden z,y-Ebene um den Winkel θ gedreht, wobei gilt

$$\theta = \gamma \mathbf{B_1} t_P. \qquad (9)$$

Hier beschreibt θ den Auslenkungswinkel, der von der Einstrahldauer t_p des Feldes $\mathbf{B_1}$ abhängig ist.

Im Laborkoordinatensystem in Abwesenheit von $\mathbf{B_1}$ präzediert der Magnetisierungsvektor **M** mit der Larmorfrequenz ω_0 um den Richtungsvektor des Magnetfeldes $\mathbf{B_0}$. In einem sog. rotierenden Koordinatensystem (x´,y´,z´), das mit der Frequenz des Radiofrequenz-Feldes rotiert, kann **M** im Resonanzfall als ortsfest angesehen werden[30].

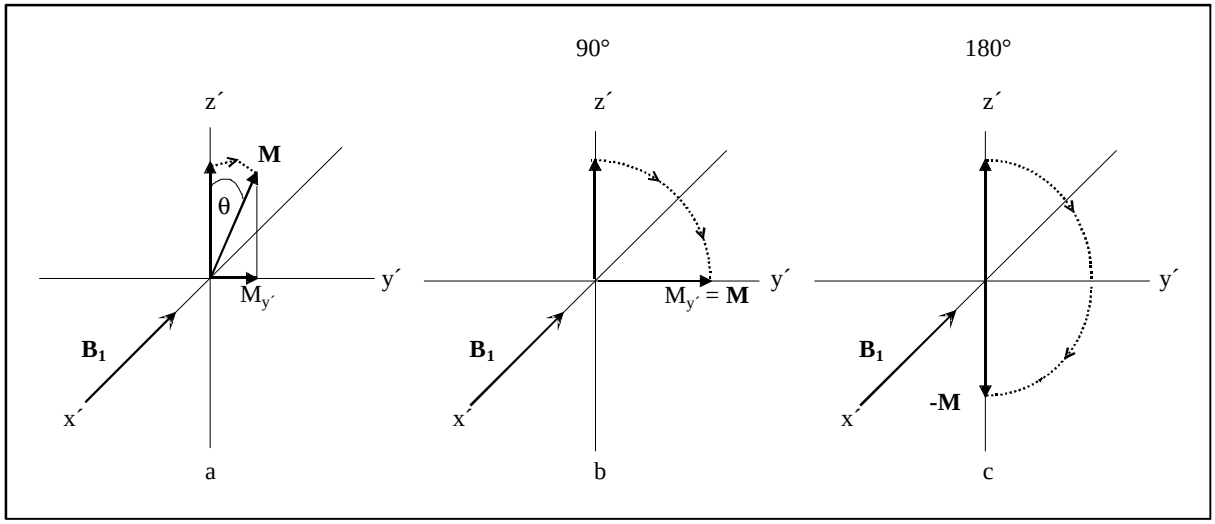


Abb.13: Richtung des makroskopischen Magnetisierungsvektors M im rotierenden Koordinatensystem:
a) nach einem beliebigen Puls b) nach einem 90°-Puls c) nach einem 180°-Puls. Einstrahlrichtung des $\mathbf{B_1}$-Feldes ist die x´-Achse.

Durch die Einstrahlung eines Pulses wird das Spinsystem der Probe angeregt und die aufgenommene Energie bringt es aus dem thermischen Gleichgewicht. Nach einer Drehung des Magnetisierungsvektors **M** beispielsweise um 180° (π-Puls) ist die Besetzung der Energieniveaus invertiert. Durch Relaxation wird das Spinsystem wieder in den Gleichgewichtszustand überführt. Dieser Vorgang lässt sich in zwei separate Prozesse unterteilen. Zum einen die Spin-Gitter-Relaxation (longitudinale Relaxation), bei der Energie vom Spinsystem an das umgebende Gitter abgeben wird und dadurch die Gesamtmagnetisierung **M** wieder in z´-Richtung ausgerichtet wird. Zum anderen die Spin-Spin-Relaxation (transversale Relaxation), bei der Energieaustausch zwischen den einzelnen Spins des Systems stattfindet. Dies ist ein energieerhaltender Entropieprozess, der zum Auffächern der einzelnen Magnetisierungsvektoren in der x´-y´-Ebene, damit zum Verlust der Phasenkohärenz und so zum Abbau der Magnetisierung führt.

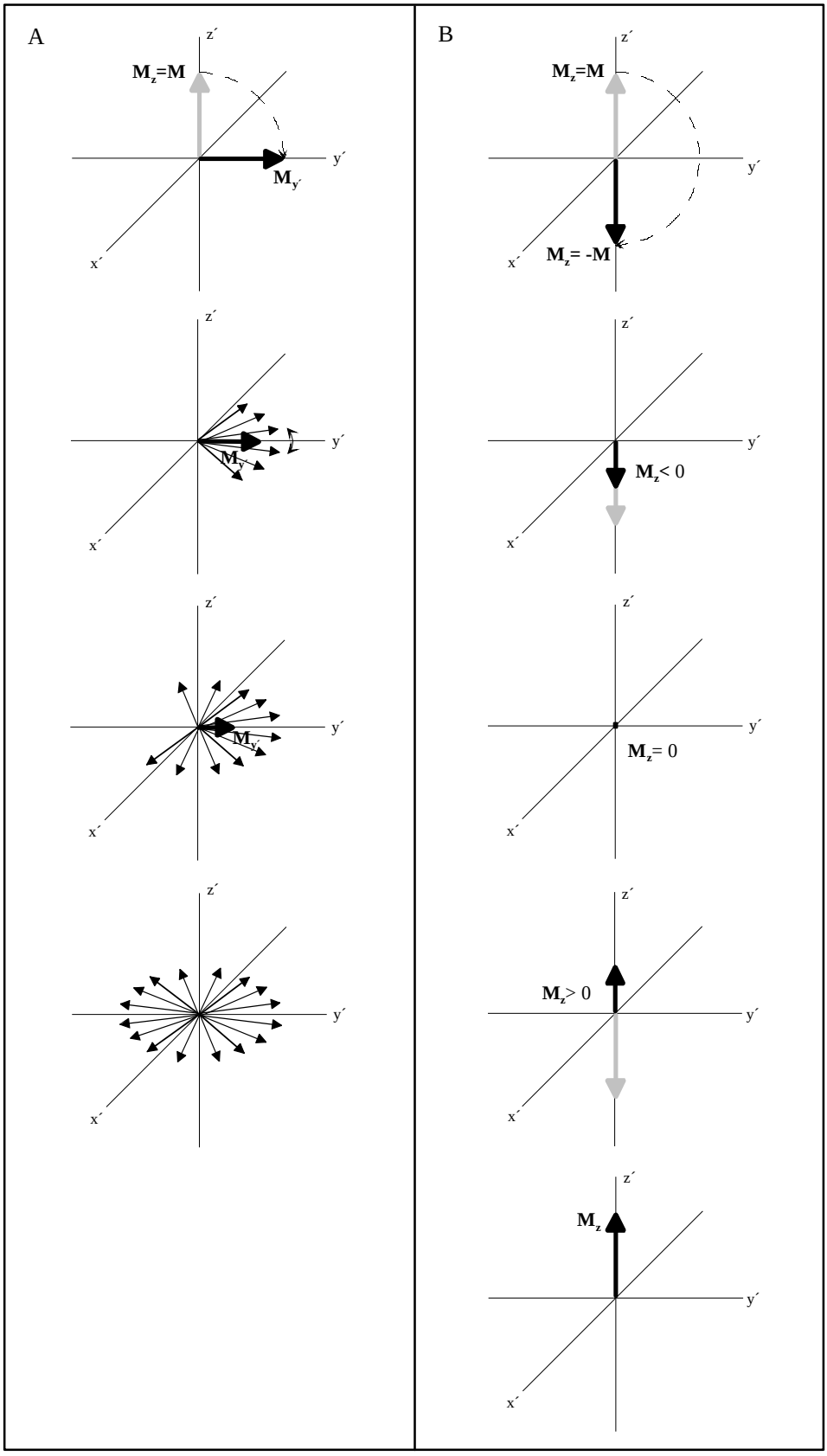


Abb.14: Verhalten der Gesamtmagnetisierung bei Relaxationsprozessen im rotierenden Koordinatensystem nach einem RF-Puls. A) 90°-Puls: Verlust der Phasenkohärenz und Auffächerung der einzelnen Spins in Folge der Spin-Spin-Relaxation B) 180°-Puls: Rückkehr der Gesamtmagnetisierung auf die z´-Achse in Folge der Spin-Gitter-Relaxation.

Mathematisch können beide Relaxationsprozesse mit den empirischen Blochschen Gleichungen beschrieben werden[31]:

$$\frac{dM_{z'}}{dt} = -\frac{M_{z'} - M_0}{T_1} \tag{10}$$

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{M_{y'}}{T_2} \tag{11}$$

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = -\frac{M_{x'}}{T_2}\,. \tag{12}$$

Hierbei ist T_1 als die Spin-Gitter- oder longitudinale Relaxationszeit, T_2 als die Spin-Spin- oder transversale Relaxationszeit und M_0 als die Magnetisierung im Gleichgewicht definiert.

2.2.3 Das NMR-Spektrum

Beim Kernresonanzexperiment befindet sich der Gesamtmagnetisierungsvektor **M** nach einem 90°-RF-Puls z.B. in y´-Richtung des rotierenden Koordinatensystems und induziert dann ein elektrisches Signal in der Empfangsspule. Dieses Signal, das Free Induction Decay (FID) genannt wird, nimmt bedingt durch Relaxationsprozesse und Feldinhomogenitäten mit der Zeit ab. Der FID, als Auftragung der Signalintensität gegen die Zeit, kann mathematisch in ein konventionelles NMR-Spektrum, eine Auftragung der Signalintensität gegen die Frequenz, umgewandelt werden, indem das FID fourier–transformiert wird

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)\exp(i\omega t)\,dt\,. \tag{13}$$

$f(\omega)$ entspricht dem Signal in der Frequenzdomäne und $f(t)$ dem in der Zeitdomäne.

Die jeweilige Resonanzfrequenz des untersuchten Kerns wird in charakteristischer Weise von seiner chemischen Umgebung beeinflusst, denn das angelegte Magnetfeld $\mathbf{B_0}$ tritt nicht nur mit den Atomkernen, sondern auch mit den die Kerne umgebenden Elektronenwolken in Wechselwirkung. So wird ein Kreisstrom induziert, der ein dem äußeren Magnetfeld $\mathbf{B_0}$

entgegengesetztes Feld $\mathbf{B'}$ erzeugt. Folglich ist in diamagnetischen Molekülen das am Ort des Kerns effektiv wirkende Magnetfeld $\mathbf{B_{eff}}$ um $\mathbf{B'}$ kleiner als das tatsächliche angelegte Feld $\mathbf{B_0}$. Somit werden auch die Resonanzfrequenzen verglichen mit dem „nackten“ Kern verschoben. Das effektive Magnetfeld berechnet sich über

$$\mathbf{B_{eff}} = \mathbf{B_0} - \mathbf{B'} = (1-\sigma)\mathbf{B_0}; \qquad (14)$$

hierbei ist σ der dimensionslose Abschirmungstensor[32]. Er ist abhängig von der Orientierung des angelegten Magnetfeldes im Bezug zur Orientierung der elektronischen Umgebung des betreffenden Kerns.

Um eine von der Magnetfeldstärke unabhängige, für den betrachteten Kern in seiner Umgebung charakteristische Größe zu erhalten, definiert man die chemische Verschiebung $\delta_{chem.}$ über

$$\delta_{chem.} = \frac{\omega - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} \cdot 10^6 \qquad (15)$$

mit ω als Anregungsfrequenz des betreffenden Kerns und ω_{ref} als Anregungsfrequenz einer Referenzverbindung[29].

2.2.4 Das Hahn-Spin-Echo und die Stimulated-Echo-Pulsfolgen

Das Hahn-Spin-Echo, eine Schlüsselkomponente moderner NMR-Pulssequenzen, ist ein Zwei-Puls-Experiment. Zuerst wird ein 90°-RF-Puls auf das Spinsystem eingestrahlt, dessen resultierender FID üblicherweise nicht detektiert wird. Darauf folgt nach einer Zeit τ ein 180°-RF-Puls, welcher ein zweites Signal zum Zeitpunkt 2τ entstehen lässt, das, in Analogie zur Reflektion von Schallwellen, Spin-Echo genannt wird. Abbildung 15 zeigt den zeitlichen Ablauf der Pulsfolge, sowie die damit einhergehende Entwicklung des makroskopischen Magnetisierungsvektors.

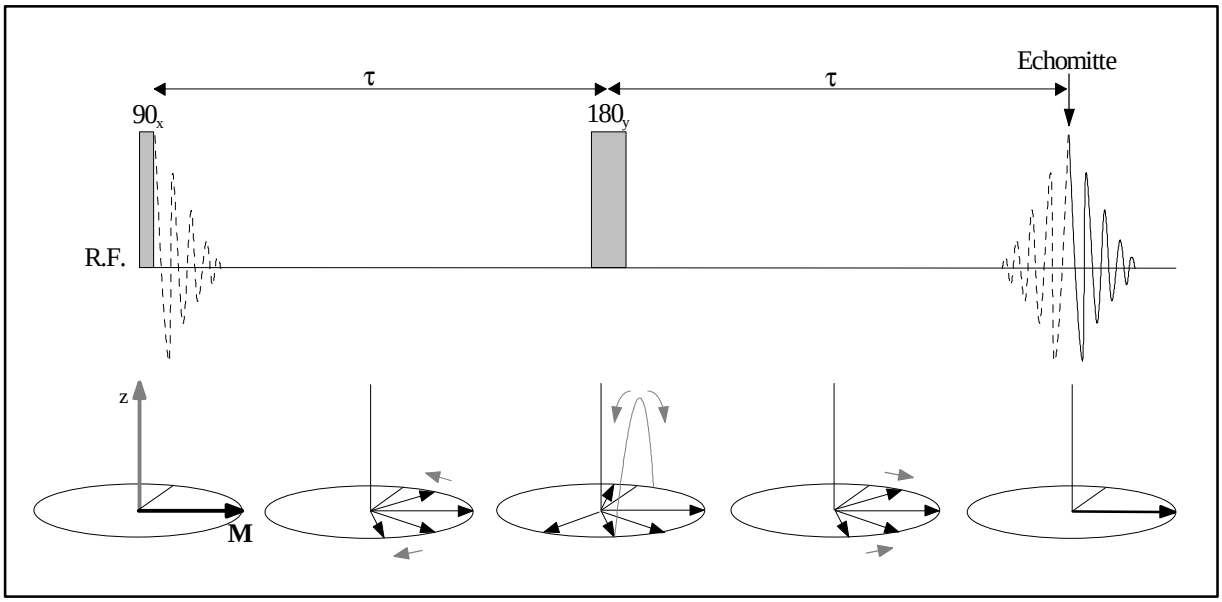


Abb.15: Hahn-Spin-Echo-Pulssequenz und vektorielle Darstellung des Verhaltens der Magnetisierungsvektoren im rotierenden Koordinatensystem (x, y, z).

Der 90°-Puls am Anfang der Pulssequenz dreht den Gesamtmagnetisierungsvektor **M** von der z-Achse auf die y-Achse. In der darauffolgenden Evolutionsperiode τ fächern die einzelnen Spinvektoren aufgrund von Feldinhomogenitäten in der x-y-Ebene auf, wodurch der Betrag der Gesamtmagnetisierung abnimmt. Der 180°-Puls in der Mitte der Pulssequenz invertiert das System unter Beibehaltung der Präzessionsrichtung, so dass in der zweiten Evolutionsperiode τ das Spinsystem wieder refokussiert wird und zum Zeitpunkt 2τ der wiederaufgebaute Gesamtmagnetisierungsvektor auf der y-Achse liegt. Die Aufnahme des Spin-Echosignals wird exakt bei 2τ gestartet, man detektiert so nur den Teil der abklingenden Quermagnetisierung, den FID. Die Intensität des Spin-Echosignals E hängt von der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 ab und ist im Idealfall gegeben über

$$E = E_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right). \qquad (16)$$

Bei der bisherigen semi-klassischen Betrachtung im rotierenden Koordinatensystem wurde davon ausgegangen, dass die Frequenz des eingestrahlten RF-Feldes ω mit der Larmorfrequenz der Kernspin-Präzession ω_0 übereinstimmt. In diesem Resonanzfall für $\omega=\omega_0$ ist der Gesamtvektor der Quermagnetisierung, in Abwesenheit von $\mathbf{B_1}$, ortsfest entlang der y-Achse des rotierenden Koordinatensystems orientiert (Abb. 15).

Quantenmechanisch lässt sich die Entwicklung des Spinsystems im Verlauf des Hahn-Spin-Echo-Experiments anhand der zeitlichen Veränderung des Spindichte-Operators $\hat{\rho}$ beschreiben (Tab.1), dessen Matrixelemente über die Drehimpuls-Operatoren $\hat{I}_x, \hat{I}_y$ und $\hat{I}_z$ definiert sind. Die zeitliche Entwicklung des Spindichte-Operators mit der Zeit beschreibt die Liouville-von Neuman-Gleichung[33]

$$\hbar i \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \left[\hat{H}, \hat{\rho}\right], \tag{17}$$

wobei $\hat{H}$ der Hamilton-Operator des Spinsystems ist.

Zeitpunkt	**Spindichte-Operator $\hat{\rho}$**
vor dem $(90)_x$-Puls	$\hat{I}_z$
nach dem $(90)_x$-Puls	$\hat{I}_z \cos(-\frac{\pi}{2}) - \hat{I}_y \sin(-\frac{\pi}{2}) = \hat{I}_y$
vor dem $(180)_y$-Puls	$\hat{I}_y \cos(\Delta\omega_0 \tau) + \hat{I}_x \sin(\Delta\omega_0 \tau)$
nach dem $(180)_y$-Puls	$\hat{I}_y \cos(\Delta\omega_0 \tau) - \hat{I}_x \sin(\Delta\omega_0 \tau)$
bei 2τ (Akquisitionsbeginn)	$\hat{I}_y$

Tab.1: Entwicklung des Spindichte-Operators während eines Hahn-Spin-Echo-Experiments exemplarisch für einen einzelnen Spin mit der Resonanzfrequenz $\omega_0=\omega+\Delta\omega_0$.

Der Hamilton-Operator, der die Wechselwirkung der Spins mit dem eingestrahlten Radiofrequenzfeld $\mathbf{B_1}$ während eines x-Pulses beschreibt, ist im rotierenden Koordinatensystem zeitunabhängig und gegeben durch

$$\hat{H} = -\gamma \hbar \mathbf{B_1} \hat{I}_x . \tag{18}$$

Während der Wartezeit τ ergibt sich der Hamilton-Operator aufgrund von Magnetfeld-Inhomogenitäten gemäß

$$\hat{H} = -\gamma\hbar(\mathbf{B_0} - \frac{\omega}{\gamma})\hat{I}_z = -\hbar(\omega_0 - \omega)\hat{I}_z = -\hbar\Delta\omega_0\hat{I}_z. \qquad (19)$$

Im Gegensatz zum Hahn-Spin-Echo enthält die Stimulated-Echo-Pulsfolge, dargestellt in Abbildung 16, anstelle eines 180°-RF-Pulses zwei 90°-RF-Pulse getrennt durch die Wartezeit T. Die Entwicklung des Gesamtmagnetisierungsvektors **M** verläuft anfänglich gleich, bis zum zweiten 90°-RF-Puls, der die y-Komponente von **M** in eine longitudinale Polarisation entlang der z-Achse dreht. In diesem Zustand, der als „z-Lagerung“ bezeichnet wird, kann nur T_1-Relaxation erfolgen. Die x-Komponente von **M** bleibt vom zweiten 90°-RF-Puls unbeeinflusst, so dass im Mittel nur die Hälfte der ursprünglichen Magnetisierung auf diese Weise gelagert werden kann. Nach einer Wartezeit T dreht ein weiterer 90°-RF-Puls **M** wieder in die x,y-Ebene zurück. Dies führt nach einer zusätzlichen Zeit τ zu einem Stimulated-Spin-Echo, das detektiert werden kann.

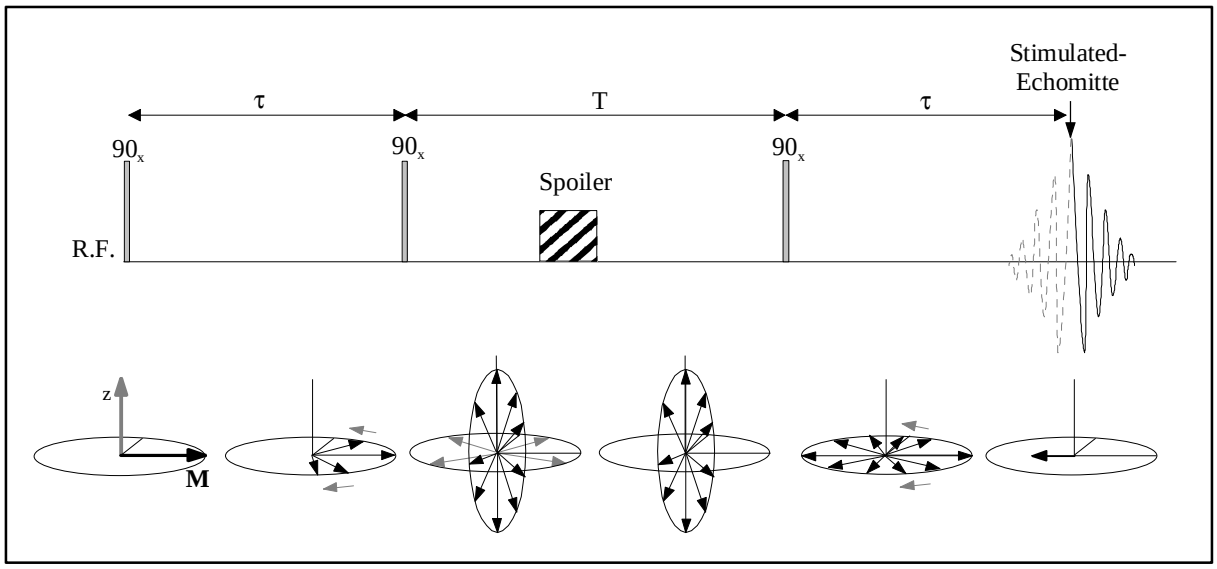


Abb.16: Stimulated-Echo-Pulssequenz und vektorielle Darstellung des Verhaltens der Magnetisierungsvektoren im rotierenden Koordinatensystem (x, y, z).

Die Stimulated-Echo-Pulssequenz generiert aufgrund des zweiten und dritten 90°-Pulses zwei zusätzliche Spin-Echos, die mit dem Stimulated-Echo interferieren und so das FID stören können. Um dies zu verhindern, wird mit Hilfe eines zusätzlichen Magnetfeldes ein Feldgradienten-Puls (Spoiler-Puls) eingestrahlt, dessen Effekt es ist, während der z-Lagerung die unerwünschte transversale Magnetisierung zu zerstören ohne dabei die entlang der z-Achse gelagerte Magnetisierung zu beeinflussen.

Die Entwicklung des Spindichte-Operators im Falle des Stimulated-Echos ist in Tabelle 2 dargestellt.

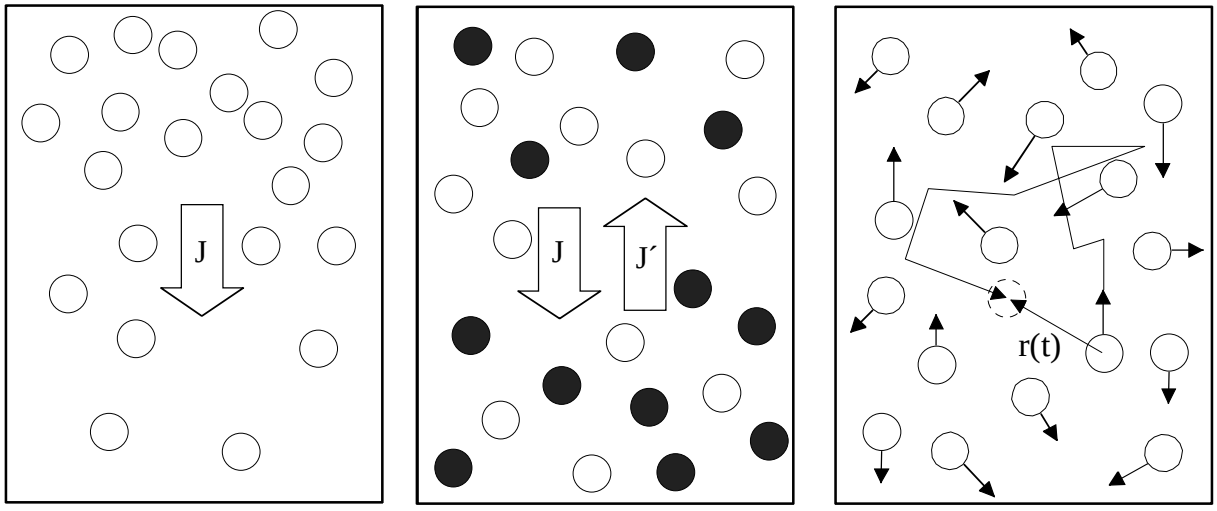
Zeitpunkt	**Spindichte-Operator $\hat{\rho}$**
vor dem ersten $(90)_x$-Puls	$\hat{I}_z$
nach dem ersten $(90)_x$-Puls	$\hat{I}_z \cos(-\frac{\pi}{2}) - \hat{I}_y \sin(-\frac{\pi}{2}) = \hat{I}_y$
vor dem zweiten $(90)_x$-Puls	$\hat{I}_y \cos(\Delta\omega_0\tau) + \hat{I}_x \sin(\Delta\omega_0\tau)$
nach dem zweiten $(90)_x$-Puls	$-\hat{I}_z \cos(\Delta\omega_0\tau) - \hat{I}_x \sin(\Delta\omega_0\tau)$
nach dem Spoiler	$-\hat{I}_z \cos(\Delta\omega_0\tau)$
nach dem dritten $(90)_x$-Puls	$-\hat{I}_y \cos(\Delta\omega_0\tau)$
bei 2τ+T (Akquisitionsbeginn) (gemittelt über das Spin-Ensemble)	$-I_y \overline{\cos^2 \Delta\omega_0\tau} - I_x \overline{\cos\Delta\omega_0\tau \sin\Delta\omega_0\tau} = -\frac{1}{2}\hat{I}_y$

Tab.2: Entwicklung des Spindichte-Operators während eines Stimulated-Echo-Experiments exemplarisch für einen einzelnen Spin.

2.3 Theorie der Diffusion

2.3.1 Selbstdiffusion und Transportdiffusion

Bei Teilchenbewegung in Flüssigkeiten lässt sich formal zwischen Selbst- und Transportdiffusion differenzieren. Dabei beruht die absolut regellose Bewegung der Teilchen (Brownsche Molekularbewegung) im Falle der Selbstdiffusion auf lokalen Konzentrations- bzw. Dichteunterschieden, wohingegen die gerichtete Bewegung der Teilchen bei der Transportdiffusion durch makroskopische Dichteunterschiede, die einen gerichteten Dichtestrom in der Flüssigkeit erzeugen, hervorgerufen wird[34].



a) **b)** **c)**

Abb.17: Schematische Darstellung der mikroskopischen Situation, die der Messung von Transportdiffusion (a) und Selbstdiffusion (b, c) entspricht[35]. Die Dichteströme der markierten (●) und der unmarkierten (○) Moleküle bilden ein Gleichgewicht. Wenn die Mobilität der unmarkierten Moleküle nicht durch die Anwesenheit der markierten Moleküle beeinflusst wird, sind die Ströme in a) und b) gleich und die Transport- und die Selbstdiffusion stimmen überein.

Die Selbstdiffusion lässt sich auf zwei Arten beobachten. Zum einen durch Markierung eines Teils der diffundierenden Moleküle (Abb.17b) und zum anderen durch Beobachtung der Bewegungsbahnen einer großen Anzahl individuell diffundierender Moleküle in einem definierten Zeitintervall mit nachfolgender Bestimmung des mittleren Verschiebungsquadrats (Abb.17c).

Eine fundamentale Definition der Diffusion liefert das 1. Ficksche Gesetz:

$$J = -D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right). \qquad (20)$$

Es besagt, dass der Diffusionsstrom J (die Zahl der Teilchen pro Zeit- und Flächeneinheit) proportional zu dem Konzentrationsgradienten am betreffenden Punkt x ist. Der Proportionalitätsfaktor ist der Diffusionskoeffizient D der betrachteten Substanz. Die Diffusionskoeffizienten der Transportdiffusion und der Selbstdiffusion sind im Allgemeinen nicht identisch, obwohl beide Diffusionen generell auf dem gleichen mikrodynamischen Mechanismus beruhen.

In der Praxis ist es nur selten möglich den Konzentrationsgradienten konstant zu halten und damit die Diffusion in einem stationären Zustand zu untersuchen. Daher muss man üblicherweise die zeitliche Änderung der Konzentration verfolgen. Die zugehörige

Diffusionsgleichung wird das 2. Ficksche Gesetz genannt und lautet unter der Annahme eines ortsunabhängigen Diffusionskoeffizienten[36]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right). \tag{21}$$

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit ist nur der Fall der Selbstdiffusion von Bedeutung, dementsprechend steht D im folgenden für den Diffusionskoeffizienten der Selbstdiffusion.

2.3.2 Das Random-Walk-Modell

Eine statistische Betrachtung des Phänomens der Selbstdiffusion, und damit die Möglichkeit einer quantitativen und qualitativen Interpretation ihrer Eigenschaften, liefert das Random-Walk-Modell[37]. Es betrachtet den Diffusionsprozess als *random walk*, bei dem die diffundierenden Teilchen sich anhand einer Reihe von Sprüngen gleicher Länge völlig zufällig mit gleicher Wahrscheinlichkeit in alle Richtungen und unbeeinflusst voneinander bewegen. Die einfachste Version dieses Modells ist ein eindimensionales System, in dem ein Teilchen (*random walker*) n Sprünge der Länge l in +z- und –z-Richtung ausführen kann. Unter der Annahme, dass die Zeit τ zwischen den Sprüngen konstant ist und die Richtungen der Sprünge absolut nicht korrelieren, ergibt sich für die zurückgelegte mittlere quadratische Weglänge des Teilchens

$$\left\langle z^2(n)\right\rangle = \left\langle\left(\sum_{i=1}^{n} l_i\right)^2\right\rangle. \tag{22}$$

Hierbei bezeichnet l_i die Verschiebung im Raum verursacht durch den i-ten Sprung. Für eine konstante Sprunglänge und bei gleichen Wahrscheinlichkeiten für Sprünge in + und – Richtung lässt sich Gleichung 22 vereinfachen zu

$$\left\langle z^2(n)\right\rangle = n\,l^2. \tag{23}$$

Die Anzahl von Sprüngen ist über $n = t/\tau$ abhängig von der Zeit, daraus lässt sich ableiten

$$\left\langle z^2(t)\right\rangle = 2Dt \tag{24}$$

mit D als Diffusionskoeffizienten der Selbstdiffusion definiert über

$$D = \frac{l^2}{2\tau}. \tag{25}$$

Die Beziehung zwischen der mittleren quadratischen Weglänge und dem Diffusionskoeffizienten ist abhängig von der Dimensionalität des Raumes. Erweitert man diese Betrachtung auf den mehrdimensionalen Raum erhält man die Gleichung

$$\left\langle \mathbf{r}^2(t)\right\rangle = 2kDt, \tag{26}$$

in der k die Dimensionalität (1, 2 oder 3) des gegebenen Raumes und $\left\langle \mathbf{r}^2\right\rangle$ die mittlere quadratische Weglänge in Vektorform darstellt. (Anm.: Die mittlere quadratische Weglänge in z-Richtung (eindimensional) wird als $\overline{\mathbf{Z}^2}$ bezeichnet und ist analog zu Gleichung 26 gegeben über 2Dt.)

Eine Beobachtung der Fortbewegung einer großen Anzahl von Teilchen unter idealen Bedingungen zur Ermittlung der mittleren quadratischen Weglänge liefert zusätzlich auch die Verteilungskurve der relativen räumlichen Positionen aller Teilchen zu einem bestimmten Zeitpunkt. Dies kann als eine Wahrscheinlichkeitsdichte-Funktion P(**r**,t) ausgedrückt werden, wobei dann P(**r**,t) d**r** die Wahrscheinlichkeit darstellt, ein Teilchen zur Zeit t im Volumenelement d**r** im Abstand **r** vom Startpunkt zu finden. Eine solche Funktion beinhaltet die maximale Information, die von der ziellosen Bewegung der Teilchen beim *random walk* erhältlich ist und wird als „Propagator“ bezeichnet (Abb.18). Sie ist im dreidimensionalen Raum gegeben über

$$P(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi D\, t)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{4Dt}\right). \tag{27}$$

Diese Funktion entspricht einer Gaussschen Normalverteilung $\left(2\pi\sigma^2\right)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\mathbf{r}^2 / 2\sigma^2\right)$ mit der Halbwertsbreite 2σ und es ergibt sich daraus über Gleichung 26, dass die mittlere quadratische Weglänge im eindimensionalen Fall $\overline{\mathbf{Z}^2}$ durch σ^2 bestimmt wird:

$$\sigma^2 = \overline{\mathbf{Z}^2} = 2Dt\,. \qquad (27A)$$

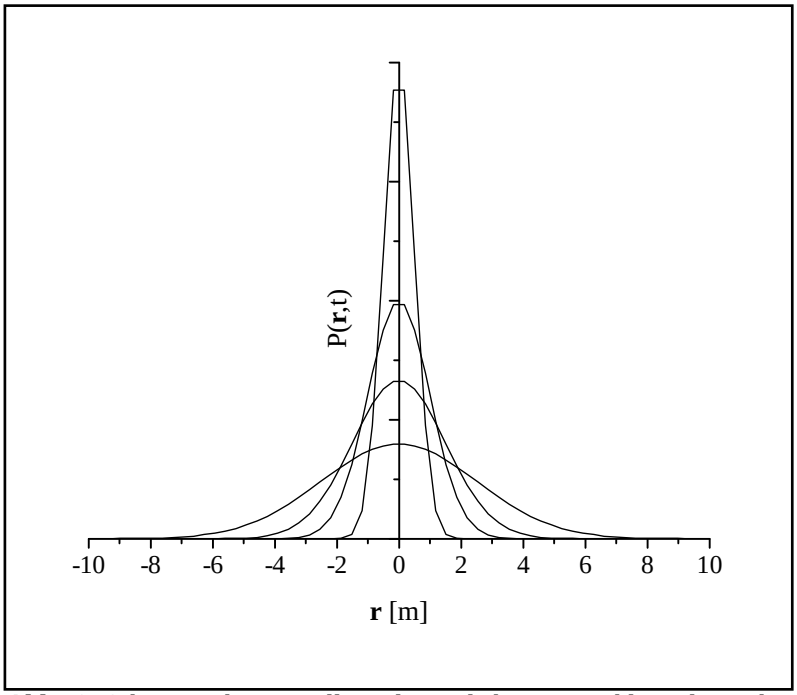


Abb.18: Schematische Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsverteilung P(**r**,t) (Propagator).

Es wurde quantitativ nachgewiesen, dass die Definition des Diffusionskoeffizienten im 1.Fickschen Gesetz (Gl. 20) mit der in Einsteins Relation (Gl. 26) vom Random-Walk-Modell übereinstimmt, so lange wie die Diffusion der Teilchen konzentrationsunabhängig ist[37].

2.3.3 Modell zur gehinderten Diffusion

Innerhalb heterogener Strukturen wird die Selbstdiffusion von Molekülen durch Berührung mit Begrenzungen oder Hindernissen unterbrochen. Dementsprechend wird die örtliche Veränderung der Moleküle durch die Zeit, die für die Diffusion zur Verfügung steht, beeinflusst. Der Diffusionskoeffizient D dieser sogenannten gehinderten Diffusion ist daher, im Gegensatz zur freien Diffusion, abhängig von der betrachteten Diffusionszeit t (Abb.19).

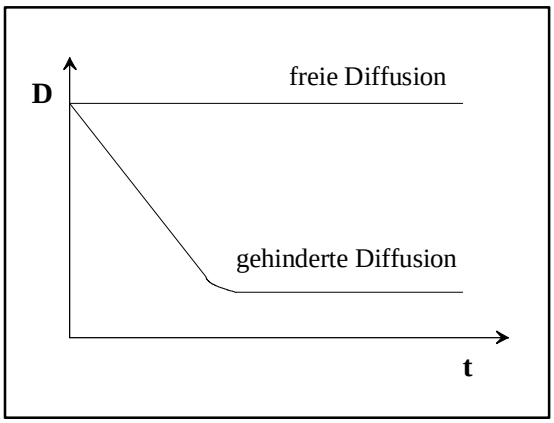


Abb.19: Verlauf des Diffusionskoeffizienten für freie und gehinderte Diffusion in Abhängigkeit von der Diffusionszeit.

Das unterschiedliche Verhalten des Diffusionskoeffizienten für kurze und lange Diffusionszeiten lässt sich am Beispiel eines Netzwerks, in dessen Poren Moleküle diffundieren, veranschaulichen (Abb.20). Bei kurzen Diffusionszeiten erfahren nur Moleküle in einem Bereich nahe der Porenwände des Netzwerks gehinderte Diffusion, indem sie gegen die Porenwand stoßen und wieder reflektiert werden. Der Rest der Moleküle erreicht in der Zeit nicht die begrenzenden Porenwände und diffundiert wie unter freier Diffusion. Der Diffusionskoeffizient für kurze t (Kurzzeit-Limit) unterscheidet sich daher nur wenig vom Diffusionskoeffizienten für freie Diffusion D_0 und wird allein durch das, über den Porenraum gemittelte, Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis (S/V) der Poren des Netzwerks bestimmt[38]:

$$\frac{D(t)}{D_0} = 1 - \frac{4}{3\,k\sqrt{\pi}}\frac{S}{V}\sqrt{D_0 t} + O(D_0 t). \qquad (28)$$

Hierbei ist k die räumliche Dimensionalität und *O* enthält Terme höherer Ordnung, die von der Krümmung und anderen Charakteristika der Porengeometrie abhängig sind.

Mit zunehmender Diffusionszeit wird die Anzahl der Moleküle, die in ihrer Diffusion gehindert werden, immer größer und der Diffusionskoeffizient wird dementsprechend immer kleiner. Für sehr lange Diffusionszeiten t (Langzeit-Limit) erfahren im Mittel alle diffundierenden Moleküle gehinderte Diffusion durch Stöße gegen die reflektierenden Porenwände und der Diffusionskoeffizient bleibt dann konstant. Die Moleküle können auch von einer Pore in die nächste diffundieren und somit die Verbundenheit des gesamten Porenraumes erproben. Daher wird das Langzeit-Verhalten des Diffusionskoeffizienten durch die Tortuosität α des Netzwerks bestimmt[39]:

$$\frac{D(t)}{D_0} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\beta_1}{t} - \frac{\beta_2}{t^{3/2}} \,. \tag{29}$$

Die Parameter β_1 und β_2 sind Konstanten, deren Wert von der Geometrie der Netzwerkporen abhängt. Die Tortuosität α ist das Verhältnis der Durchschnittsdistanz, die ein Molekül zurücklegen muss um von einer auf die andere Seite einer Probe zu gelangen, zur Dimension der Probe; oder vereinfacht gesagt, wie schwierig es für ein diffundierendes Molekül ist, im Netzwerk von einem Ort zum anderen zu gelangen. Sie ist ein Maß für die Verbundenheit des Porenraumes unter der man die durchschnittliche Zahl von Poren versteht, die an einer Schnittfläche im Porenraum aufeinander treffen.

Abbildung 20 veranschaulicht noch einmal bildlich das Verhalten eines diffundierenden Moleküls in einem porösen System in Abhängigkeit von der Diffusionszeit.

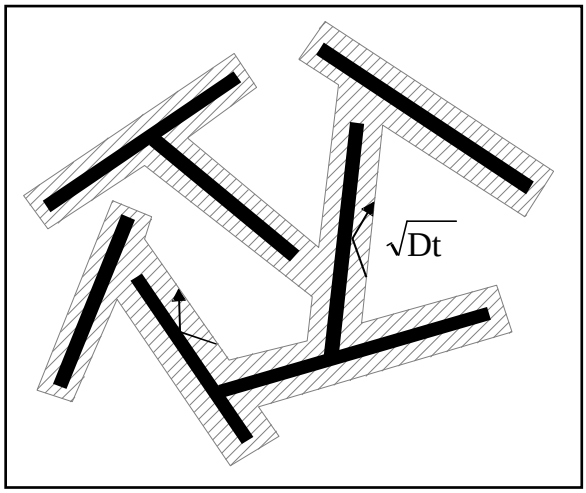


Abb.20a: Kurzzeit-Diffusionsverhalten; nur Moleküle innerhalb eines Bereichs $\sqrt{Dt}$ nahe der Porenwand können gehinderte Diffusion erfahren.

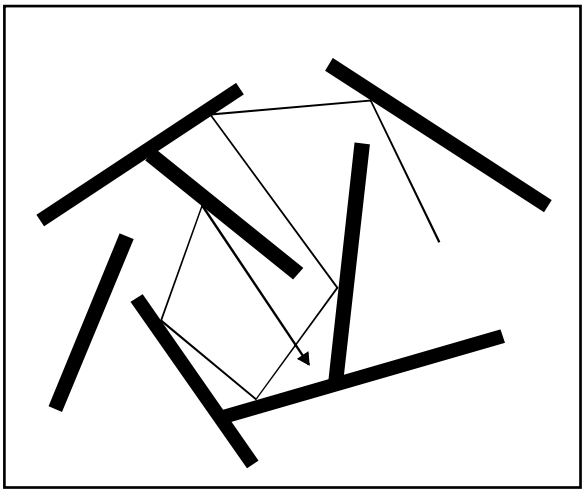


Abb.20b: Langzeit-Diffusionsverhalten; alle Moleküle erfahren gehinderte Diffusion und erproben die Verbundenheit des Porenraums.

2.4 Pulsed-Field-Gradient-NMR-Spektroskopie

Die Pulsed-Field-Gradient(PFG)-Technik als Bereich der NMR-Spektroskopie bietet, neben anderen Methoden wie *Tracer Exchange*, *Light Scattering* und *Thermal Neutron Scattering*, die Möglichkeit zur Messung von Diffusionsvorgängen. Man ermittelt mit Hilfe spezieller Pulsfolgen die mittleren Verschiebungsquadrate aller diffundierenden Teilchen im betrachteten System und kann so den Diffusionskoeffizient der diffundierenden Spezies (Gl. 24) bestimmen.

2.4.1 Grundlagen der PFG-NMR-Spektroskopie

Bei der PFG-Technik wird das vorhandene konstante Magnetfeld $\mathbf{B_0}$ zweimal innerhalb einer Pulssequenz für ein kurzes Zeitintervall von einem zusätzlichen Magnetfeld überlagert, das einen linearen Magnetfeldgradienten gz (z.B. in z-Richtung) erzeugt[40],

$$\mathbf{B} = \mathbf{B_0} + \mathrm{gz} \tag{30}$$

die sogenannten Feldgradienten-Pulse. Unter dem Einfluss dieser Feldgradienten-Pulse wird die Präzession des Magnetisierungsvektors räumlich abhängig[41] und die Larmorfrequenz ist dann gegeben über

$$\omega(\mathrm{z}) = -\gamma(\mathbf{B_0} + \mathrm{gz}). \tag{31}$$

Abbildung 21 veranschaulicht den Verlauf der einfachsten Pulssequenz mit linearem Feldgradienten in z-Richtung, die zur Durchführung eines PFG-Experiments[42] verwendet wird, sowie deren Auswirkungen auf ein System von diffundierenden Spins im thermischen Gleichgewicht. Die Gesamtmagnetisierung ist entlang der z-Achse orientiert und der erste 90°-RF-Puls dreht sie in die x-y Ebene. Innerhalb des ersten Zeitintervalls τ zum Zeitpunkt t_1 wird der erste Gradientenpuls mit der Länge δ und der Stärke **g** eingestrahlt. Dadurch erfährt jeder Spin eine Phasenverschiebung, die abhängig von seiner Position in Bezug auf die z-Achse ist:

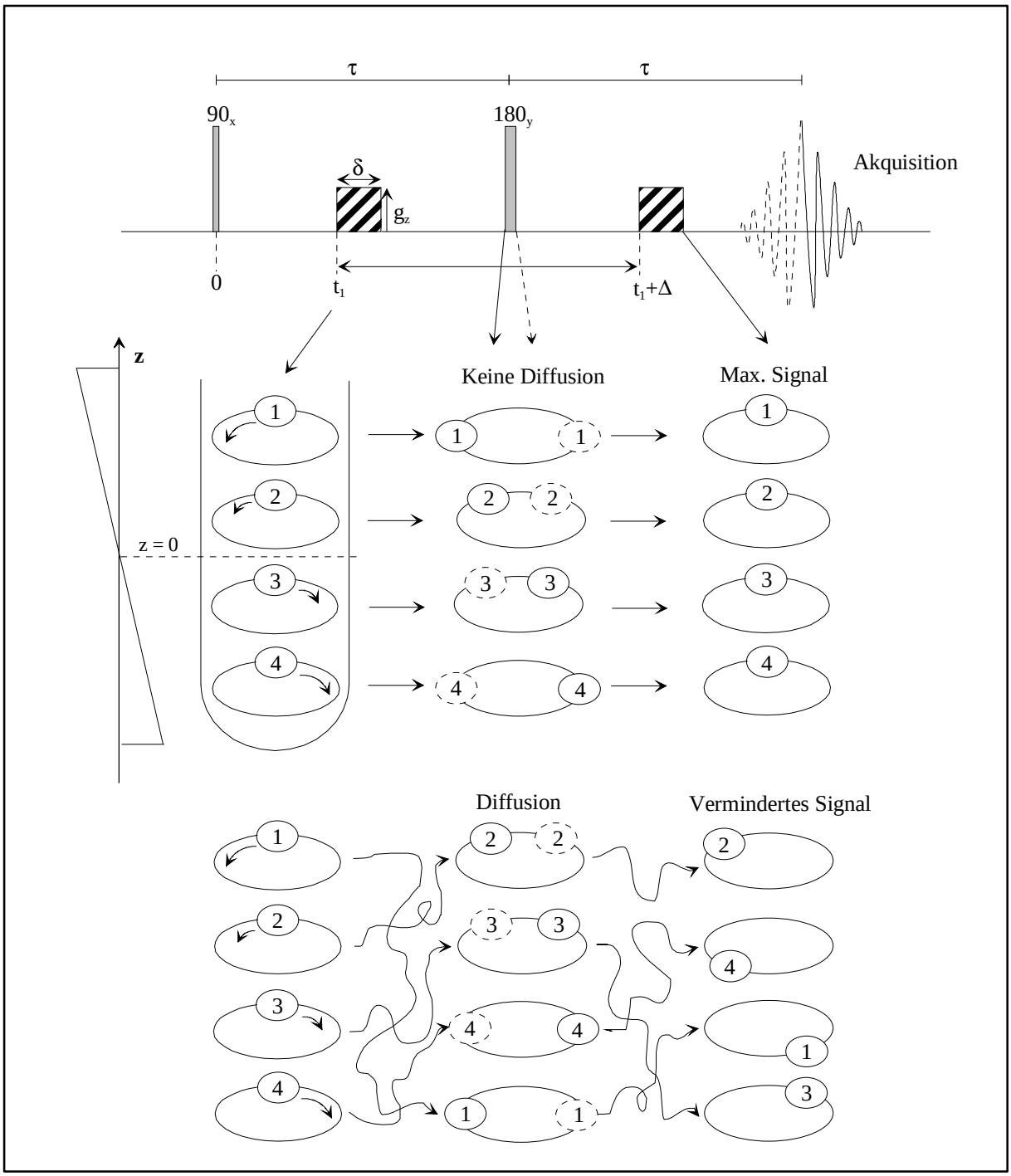


Abb.21: Die einfachste PFG-Pulsfolge und ihre Wirkung auf ein Vier-Spin Ensemble. Es ist eine Hahn-Spin-Echo-Pulssequenz erweitert um zwei Gradientenpulse der Länge δ und der Stärke g (in z-Richtung), die durch die Diffusionszeit Δ separiert sind. Durch den ersten Gradientenpuls erfahren die Spins oberhalb und unterhalb von z=0 Phasenverschiebungen mit umgekehrtem Vorzeichen (schwarze Pfeile), vergleichbar mit dem Auffächern einer Magnetisierungshelix. Der 180°-Puls invertiert das Vorzeichen der Phasenverschiebung (gestrichelte Elipsen) und, wenn keine Diffusion stattfindet, wird durch den zweiten Gradientenpuls die Helix wieder entfächert und alle Spins sind wieder in Phase. Daraus resultiert ein maximales Echosignal. Im Falle von Diffusion wird das Auf- und Entfächern der Magnetisierungshelix gestört, was zu einer Verteilung der Phasen führt. Je stärker die Diffusion, desto schlechter die Refokussierung der Spins durch den zweiten Gradientenpuls und desto kleiner wird das Echosignal. Effekte aufgrund einer Begrenzung der Diffusion (gehinderte Diffusion) tragen ebenfalls zum Verlust der Phasenkohärenz bei[43].

$$\phi(\tau) = \gamma \mathbf{B_0} \tau + \gamma \int_{t_1}^{t_1+\delta} \mathbf{g} \cdot \mathbf{z}(t) dt \,. \tag{32}$$

Hierbei beschreibt der erste Term die Phasenverschiebung bedingt durch das Hauptmagnetfeld und der zweite Term die Phasenverschiebung, die durch den Feldgradienten verursacht wird. Zum Ende des ersten Zeitintervalls τ bewirkt die Einstrahlung eines 180°-RF-Puls eine Reversion der Vorzeichen der Phasenwinkel der Spins. Ein zweiter Gradientenpuls, von gleicher Stärke und Länge wie der erste, wird zum Zeitpunkt $t_1+\Delta$ eingestrahlt. Wenn innerhalb der Diffusionszeit Δ zwischen den Anfangspunkten der Gradientenpulse keine Diffusion der Spins stattgefunden hat, hebt der zweite Gradientenpuls den Effekt des ersten auf und die Spins refokussieren vollständig. Man detektiert dann ein maximales Echosignal. Sind jedoch Spins diffundiert, so ist der Grad der Phasenverschiebung durch den Gradientenpuls proportional zur zurückgelegten Weglänge in Richtung des Gradienten (z-Richtung) innerhalb der Diffusionszeit Δ. Dementsprechend wird keine totale Refokussierung erreicht und der Verlust an Gesamtmagnetisierung führt zu einer Reduzierung des Echosignals in Abhängigkeit von der Stärke des Diffusionsprozesses und damit vom Diffusionskoeffizienten.

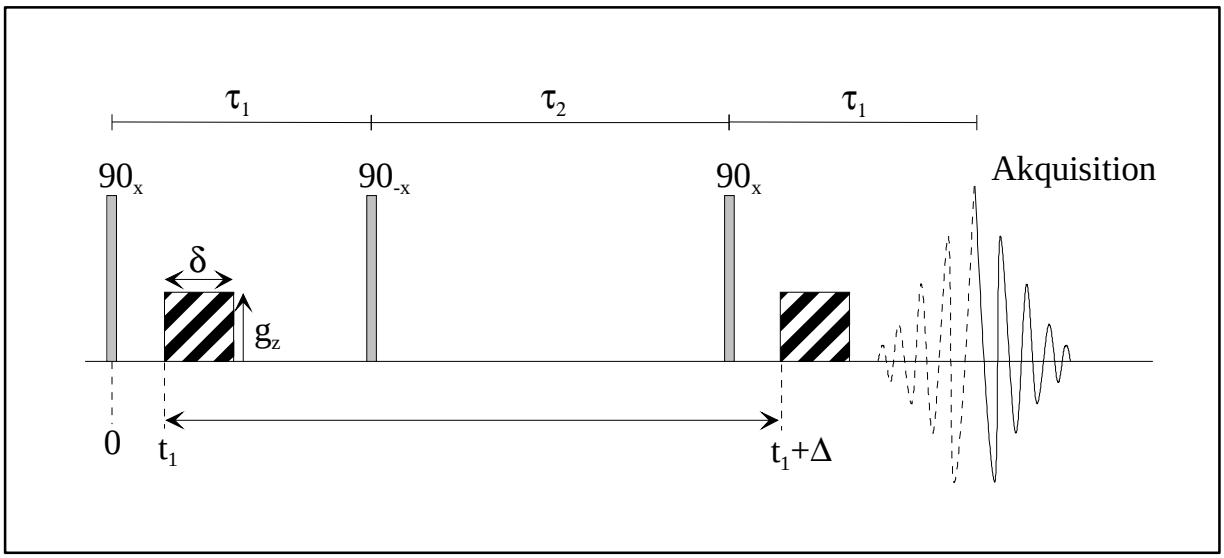


Abb.22: Das Pulsed-Field-Gradient-Stimulated-Echo (PFGSTE) Diffusions-Experiment.

Beim PFG-Hahn-Echo nimmt die Spin-Echo-Amplitude mit der transversalen Relaxation T_2 ab. Man muss daher die Diffusionszeit kleiner als T_2 wählen um ein verwertbares, messbares Signal zu bekommen. Gerade bei Systemen, die eine kurze T_2-Zeit haben, stellt dies ein Problem dar. Die PFGSTE-Pulsfolge (Abb.22), die auf dem Stimulated-Echo beruht, bietet

eine Lösung, indem der 180°-RF-Puls durch zwei 90°-RF-Pulse ersetzt wird, die durch eine Wartezeit τ_2 getrennt sind. In diesem Zeitraum wird die Gesamtmagnetisierung in z-Richtung gelagert und somit ein Abbau über T_2-Relaxation verhindert. Die maximale Länge der gewählten Diffusionszeit wird dann durch die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bestimmt, welche meistens um ein vielfaches länger als T_2 ist.

Die Methode der gepulsten Feldgradienten, die heute fast ausschließlich verwendet wird, bietet gegenüber der früheren Methode mit konstantem Gradienten hauptsächlich zwei Vorteile. Erstens kann man, durch Begrenzung der Gradienten auf sehr kurze Zeitintervalle, die Gradientenfläche (und damit die Stärke) variieren ohne dabei die Echozeit zu verändern und somit die durch Relaxation bedingte Signalabnahme konstant halten. Zweitens wird das Echosignal bei 2τ in einem homogenen Magnetfeld detektiert, da der Feldgradient dann nicht mehr einstrahlt.

Leider ergeben sich aber auch Nachteile bei der PFG-Methode, die gerade bei heterogenen Proben Probleme bereiten, indem sie die Qualität des FID beeinträchtigen und Artefakte im resultierenden Spektrum bewirken. Störungen verursachen u.a.

- Hintergrundgradienten: interne Feldgradienten, bedingt durch eine räumliche Abhängigkeit des internen Magnetfeldes, die durch natürliche Inhomogenitäten im Magnetfeld und vor allem durch heterogene Probenbereiche (Bereiche unterschiedlicher magnetischer Suszeptibilität) verursacht werden. Diese Hintergrundgradienten koppeln mit den eingestrahlten Gradientenpulsen und induzieren somit eine zusätzliche Dephasierung der Spins, die in einer vermehrten Echosignalabnahme resultiert, wodurch die gemessene Diffusion überschätzt wird.
- Wirbelströme (*eddy currents*), die beim An- und Ausschalten des zusätzlichen Magnetfeldes für die Gradientenpulse entstehen und Fehler in der Analyse der Fourier-Transformation des FIDs des Echosignals verursachen.
- sekundäre Stimulated-Spin-Echos, initiiert durch additive 90°-RF-Pulse im Stimulated-Echo-Experiment, die mit der Aufnahme des relevanten stimulierten Echos interferieren.

Man versucht diese Störungen durch Applikation komplexerer Pulsfolgen zu eliminieren. Abbildung 23 zeigt eine erweiterte Stimulated-Echo-Pulssequenz, die für PFG-NMR-Messungen im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde.

In dieser Pulsfolge wurden die Gradientenpulse der konventionellen PFG-Stimulated-Echo-Pulssequenz jeweils durch zwei bipolare Gradientenpulse gleicher Stärke und Länge ersetzt, die mittels eines 180°-RF-Pulses getrennt sind. Man verringert dadurch unerwünschte Effekte

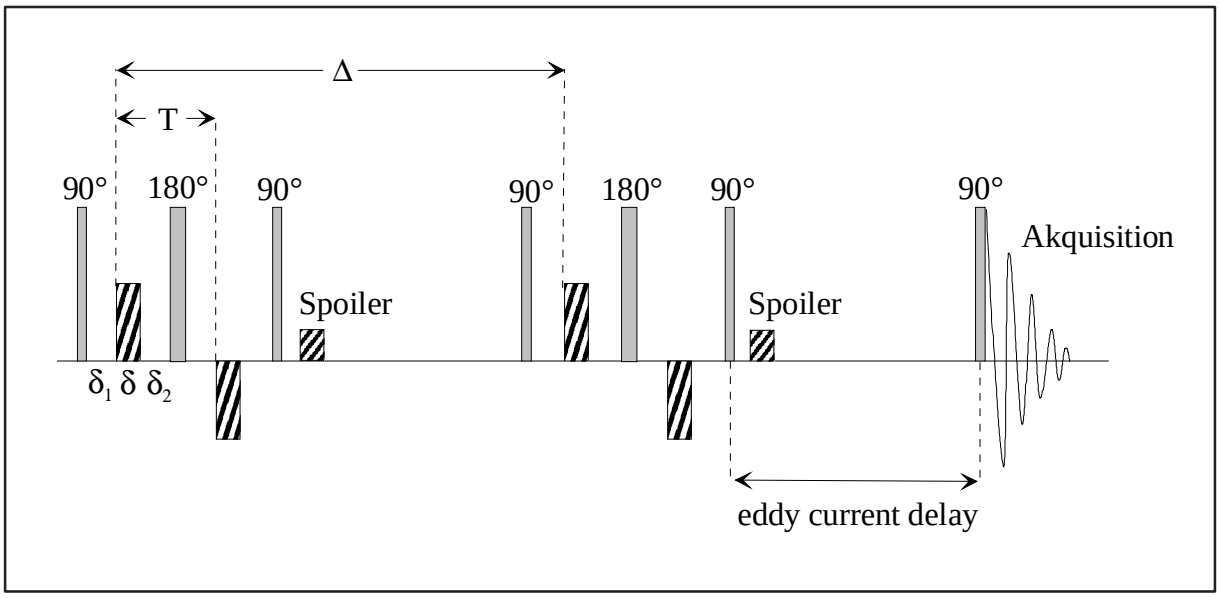


Abb.23: PFGSTE-Pulsfolge mit zwei Paaren bipolarer Gradientenpulse, jeweils separiert durch einen 180°-RF-Puls, sowie einer zusätzlichen Wartezeit vor der Akquisition (eddy current delay)[44].

von Hintergrundgradienten und Wirbelströmen, denn infolge des 180°-RF-Pulses zwischen den Gradientenpulsen, wird die durch Wirbelströme induzierte zusätzliche Dephasierung der Spins refokussiert. Dabei bleibt der eigentliche, gewünschte Effekt der Gradientenpulse unverändert. Die Einfügung einer Wartezeit (eddy current delay) vor der Akquisition dient ebenfalls zur Vermeidung von Störungen aufgrund von Wirbelströmen. Der Gesamtmagnetisierungsvektor wird durch einen 90°-RF-Puls nochmals auf die z-Achse gedreht und die Wirkungszeit der Wirbelströme wird abgewartet, bevor ein weiterer 90°-RF-Puls die Magnetisierung wieder in die x-y Ebene dreht und der FID aufgenommen wird. Durch die Verwendung vieler RF-Pulse werden sekundäre Echos induziert, die den FID stören. Sie können jedoch zum einen durch Verwendung eines geeigneten Phasenzyklus ausgefiltert werden. Dabei wird die Pulssequenz mehrmals hintereinander ausgeführt, wobei jedes Mal die Einstrahlrichtung der RF-Pulse nach einem bestimmten Schema gewechselt wird, so dass bei der Endsummierung der detektierten Signale die unerwünschten ausgelöscht werden. Zum anderen besteht die Möglichkeit der Verwendung von Spoiler-Gradientenpulsen, durch deren Einstrahlung nach dem zweiten bzw. vierten 90°-RF-Puls, wenn die Gesamtmagnetisierung in der z-Ebene liegt, die Restmagnetisierung in der x-y-Ebene zerstört wird.

Eine weitere Pulssequenz mit bipolaren Gradienten und sog. T_1-Filter, die im Rahmen der Arbeit für Messungen verwendet wurde, ist in Abbildung 24 dargestellt. Sie kann angewandt werden bei Proben, die im NMR-Spektrum zwei (oder mehrere) eng aneinander liegende (oder überlappende) Peaks zeigen, von denen nur einer von Interesse ist, falls dieser Peak eine deutlich längere T_1-Relaxationszeit als die anderen hat. Für diesen Fall lässt sich die Länge

des T_1-Filters, einer vorangestellten Wartezeit, so wählen, dass die Magnetisierung des (oder der) „störenden“ Peaks zu null wird und zwar zu dem Zeitpunkt an dem die eigentliche Pulsfolge startet. Diese wirkt dann nur noch auf die Restmagnetisierung. Man erhält somit im Spektrum statt zwei (oder mehreren) Peaks nur einen und kann diesen unabhängig von den anderen auswerten. Da während der Wartezeit auch die Magnetisierung des interessanten Peaks abbaut, muss die restliche Pulssequenz möglichst kurz gewählt werden (d.h. keine Wartezeit vor den Gradientenpulsen und kein eddy current delay), damit am Ende noch genug Magnetisierung zur Detektion vorhanden ist.

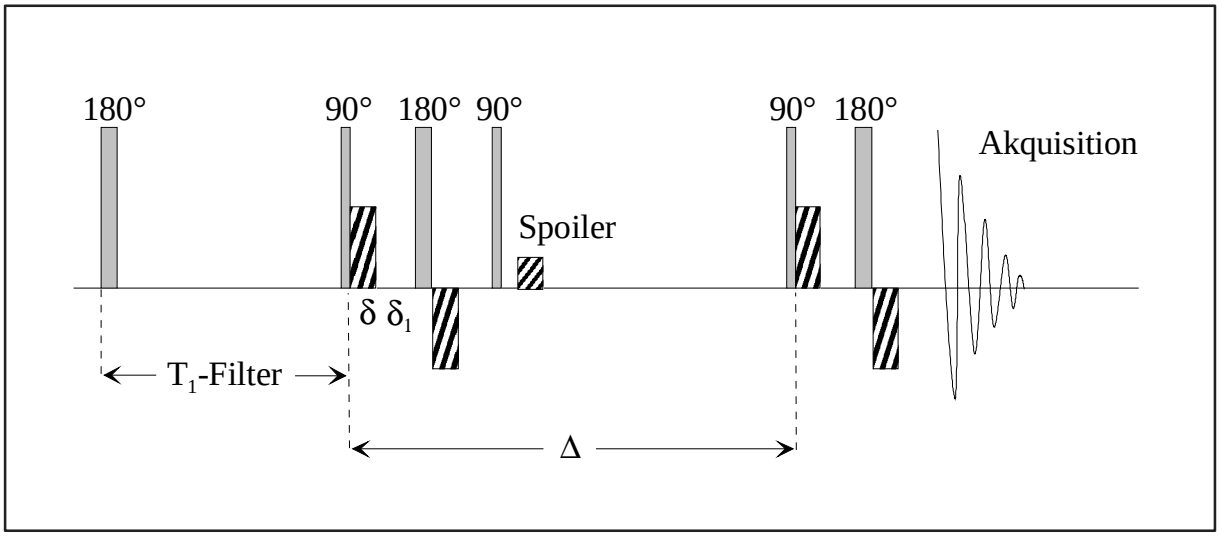


Abb.24: PFGSTE-Pulssequenz mit vorgelagertem zeitvariablem T_1-Filter zur Abtrennung unerwünschter Signale über unterschiedliche Relaxationszeiten.

2.4.2 Bildgebungsverfahren in der NMR-Spektroskopie

In der konventionellen NMR-Spektroskopie erhält man über das gemessene Spektrum der Larmorfrequenzen Informationen bezüglich der chemischen Umgebung der betrachten Spins (s. Kap.2.2.3). Bei der Verwendung eines Feldgradienten steht die Larmorfrequenz der Spins in linearer Relation zu den räumlichen Spinkoordinaten. Diese Beziehung bildet die essentielle Grundlage des Prinzips der Bildgebung (*imaging*). Man unterscheidet die k-Raum-Bildgebung, bei der aus dem detektierten NMR-Signal ein Abbild der Spindichte und somit ein Bild der untersuchten Probe rekonstruiert wird, und die q-Raum-Bildgebung, bei der das NMR-Signal sensitiv für die Bewegung der Spins ist und damit im Falle nicht freier Diffusion ein strukturelles „Abbild“ der begrenzenden Geometrien der Probe ermöglicht.

2.4.2.1 Die Theorie der k-Raum-Bildgebung (*k-space imaging*)

Werden die Kernspins einer Probe zusätzlich zum konstanten homogenen Magnetfeld $\mathbf{B_0}$ einem linear variierenden Gradientenfeld $\mathbf{g}$ ausgesetzt (vgl. Gl.30), so zeigt deren Larmorfrequenz eine räumliche Abhängigkeit, die gegeben ist über

$$\omega(\mathbf{r}) = \gamma \mathbf{B_0} + \gamma \mathbf{g} \cdot \mathbf{r} \,. \tag{33}$$

Die Anzahl von Spins pro Volumenelement dV = dx dy dz $\equiv d\mathbf{r}$ ist definiert als Spindichte $\rho(\mathbf{r})$ und das NMR-Signal $dS(\mathbf{g}, t)$ der Spins in dV kann über die Spindichte beschrieben werden als

$$dS(\mathbf{g}, t) = \rho(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \exp\left[i\left(\gamma \mathbf{B_0} + \gamma\, \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}\right)t\right]. \tag{34}$$

In dieser Gleichung wird die Signalabnahme aufgrund von transversaler Relaxation nicht berücksichtigt. Dies beruht auf der Annahme, dass das verwendete Gradientenfeld sehr stark ist, d.h. dass die Dephasierung der transversalen Magnetisierung, die durch den Gradienten verursacht wird, sehr viel schneller ist als die Dephasierung aufgrund von T_2-Relaxation. Im „on-resonance“-Fall einer phasen-sensitiven Detektion[45] wird das detektierte RF-Signal mit der Referenzfrequenz $\gamma\mathbf{B_0}$ „gemischt“. Daraus resultiert ein Signal, das mit der Differenzfrequenz $\gamma\, \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}$ oszilliert. Es gilt dann für die integrierte Signalamplitude[33]

$$S(t) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp\left[i\gamma \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}\, t\right] d\mathbf{r} \,, \tag{35}$$

wobei d$\mathbf{r}$ die Volumenintegration über den gesamten Raum repräsentiert. Die Einführung eines reziproken Raumvektors $\mathbf{k}$, der definiert ist als

$$\mathbf{k} = \frac{\gamma \mathbf{g} t}{2\pi} \tag{36}$$

und dessen Größe in Einheiten des reziproken Raums [m^{-1}] ausgedrückt wird, überführt Gleichung 35 in

$$S(\mathbf{k}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp\left[i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\right] d\mathbf{r}\,. \tag{37}$$

Die Signalamplitude S(**k**) und die Spindichte ρ(**r**) mit

$$\rho(\mathbf{r}) = \int S(\mathbf{k}) \exp\left[-i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\right] d\mathbf{k} \tag{38}$$

bilden im **k**-Raum ein Fourier-Transformations-Paar. Diese wechselseitige Konjugation stellt die grundlegende Beziehung der NMR-Bildgebung (*imaging*) dar. In Analogie zur Röntgendiffraktion kann man auch davon sprechen, dass die Signalamplitude das reziproke Gitter der Spindichte, d.h. der Spinverteilung im beobachteten Raum, repräsentiert.
Im NMR-Imaging-Experiment wird die Signalamplitude S(**k**) in der Zeitdomäne gemessen und daraus über FT die räumliche Spindichte ρ(**r**) in der Frequenzdomäne berechnet. Somit ist ρ(**r**) eine Art „dreidimensionales Spektrum“ von S(**k**) und es besteht eine Korrespondenz sowohl zwischen dem reziproken Raum und der Zeit als auch zwischen dem realen Raum und der Frequenz. Im Falle eines eindimensionalen Raumes, der hier als Beispiel zur Verdeutlichung dienen soll (Abb.25 und 26), ist das Signal gegeben über

$$S(t) = A \exp\left[i\omega_0 t\right] + A \exp\left[i(\omega_0 + \gamma g_x L)t\right]. \tag{39}$$

Wird nun die Resonanzfrequenz ω_0 als Referenzfrequenz gewählt und definiert man $\gamma g_x t = 2\pi k_x$, so ergibt sich

$$S(\mathbf{k}) = A + A \exp\left(i2\pi k_x L\right). \tag{40}$$

Über die FT-Beziehung, analog Gleichung 38, erhält man die Spindichtefunktion gemäß

$$\rho(x) = \int \left\{A + A \exp\left(i2\pi k_x L\right)\right\} \exp\left(-i2\pi k_x x\right) dk_x \tag{41A}$$

$$= \int A \exp\left(-i2\pi k_x x\right) + \int A \exp\left(i2\pi k_x (L - x)\right) dk_x \tag{41B}$$

$$= A\,\delta(x) + A\,\delta(x - L) \tag{41C}$$

mit δ als Delta Funktion mit den Eigenschaften

$$\delta(z) = 0 \quad \text{für} \quad z \neq 0 \tag{42A}$$

$$\delta(z) = 1 \quad \text{für} \quad z = 0\,. \tag{42B}$$

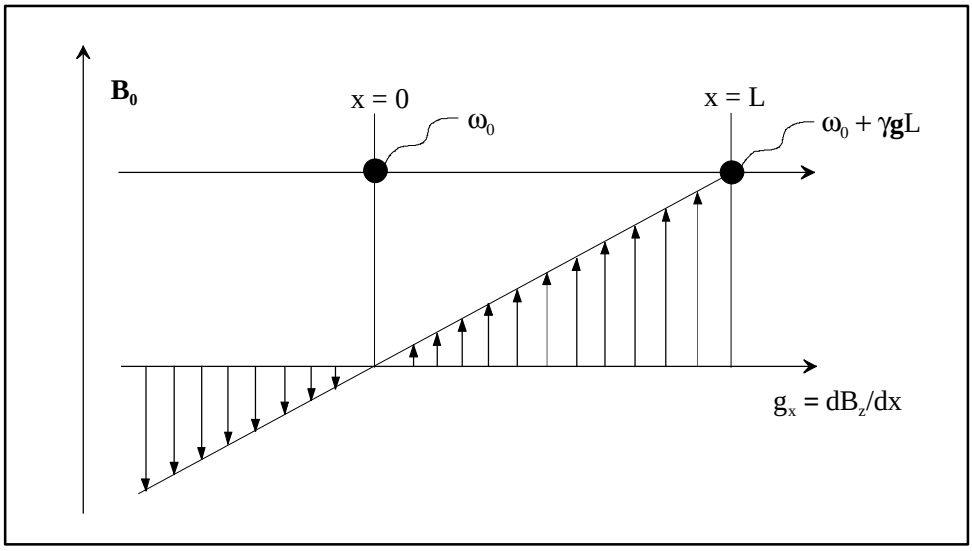


Abb.25: Schematische Darstellung eines NMR-Imaging-Experimentes mit zwei idealisierten Proben (unendlich dünne Röhrchen) bei x=0 und x=L, die dem Magnetfeld $\mathbf{B_0}$ und dem zusätzlichen Gradientenfeld g_x ausgesetzt sind.

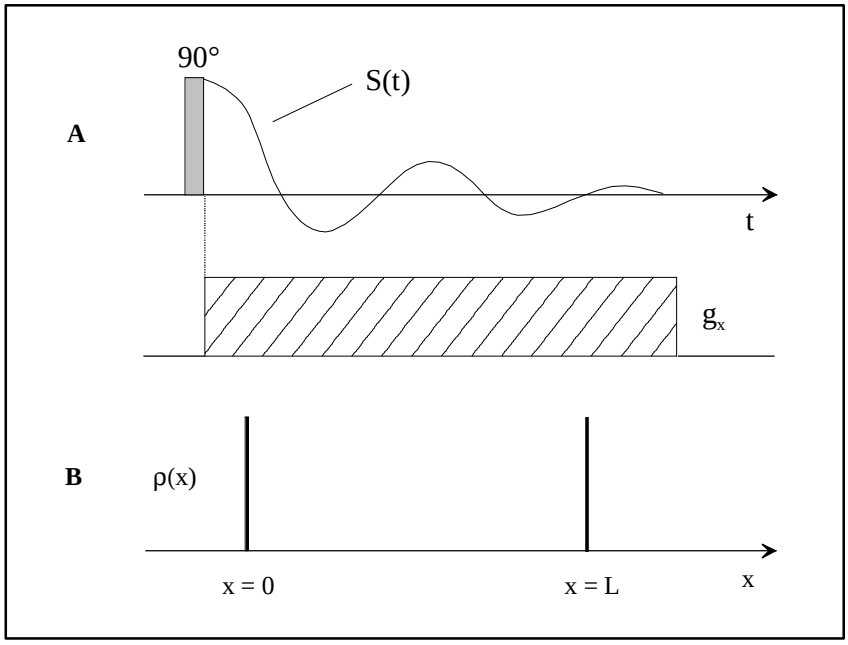


Abb.26: Schematische Darstellung (A) des Verlaufs eines NMR-Imaging-Experiments und (B) der entsprechenden, durch FT berechneten, Spindichte in Abhängigkeit von der Ortskoordinate x.

Die Spindichtefunktion beschreibt mathematisch das im Spektrum auftretendende Projektions-Profil (*image*) der untersuchten Probe (Abb.26B). Es gibt grundsätzlich zwei verschiedene Wege den k-Raum zu „scannen“ und damit S(**k**) zu messen. Zum einen kann bei

gleichbleibender Gradientenstärke **g** die Zeit t variiert werden, zum anderen kann bei einem festen t die Stärke des Gradienten verändert werden. Die zweite Variante ist jedoch für diese Art des Experimentes nicht effizient, da für jeden Wert von **g** die Anregung wiederholt werden müsste.

2.4.2.2 Die Theorie der q-Raum-Bildgebung (*q-space imaging*)

Die einfachste Pulssequenz der PFG-NMR-Spektroskopie ist ein Spin-Echo mit gepulsten Feldgradienten, dessen Ablauf in Abbildung 21 schematisch dargestellt wurde. Wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben, erfährt die transversale Magnetisierung der Spins im zeitlichen Verlauf dieser PFGSE-Pulsfolge Phasenverschiebungen um den Winkel ϕ, die von der räumlichen Position der Spins in Relation zur Gradientenrichtung abhängig sind. Die folgende Tabelle 3 zeigt ϕ zu bestimmten Zeitpunkten während des Experiments:

Zeitpunkt t	**Phasenverschiebung ϕ(t)**
direkt nach dem 90° RF-Puls (t = 0)	0
vor dem 1. Gradientenpuls ($t = t_1$)	$(\omega_0 - \omega)t$
nach dem 1. Gradientenpuls ($t = \tau$)	$(\omega_0 - \omega)t + \gamma\delta(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r})$
nach dem 180° RF-Puls ($t = \tau$)	$-[(\omega_0 - \omega)t + \gamma\delta(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r})]$
nach dem 2. Gradientenpuls ($t = t_1+\Delta$)	$-(\omega_0 - \omega)t - \gamma\delta(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) + \gamma\delta(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}')$
zu Beginn der Akquisition ($t = 2\tau$)	$-\gamma\delta(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) + \gamma\delta(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}') = \gamma\delta\,\mathbf{g} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})$

Tab.3: Phasenverschiebung ϕ der transversalen Magnetisierung in der x´,y´-Ebene im rotierenden Koordinatensystem zu bestimmten Zeitpunkten im Verlauf eines Spin-Echo-Experiments mit gepulsten Feldgradienten exemplarisch für einen einzelnen Spin.

Hierbei definiert ω_0 die Larmorfrequenz der beobachteten Spins, ω die Anregungsfrequenz und **r** bzw. **r´** ist die räumlichen Positionen der Spins vor bzw. nach der Diffusionszeit Δ. Demnach beschreibt die Differenz $(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$ den Weg, den die Spins innerhalb eines Zeitraums zurückgelegt haben. Der erste Gradientenpuls verursacht eine zusätzliche Phasenverschiebung

von $\gamma\delta\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}$, die abhängig von der Spinposition **r** ist. Danach invertiert der 180°-RF-Puls das Spinsystem und der zweite Gradientenpuls würde im Falle **r** = **r´**, d.h. wenn keine Diffusion der Spins stattgefunden hat, die Magnetisierung wieder vollständig refokussieren. Dann wäre zum Zeitpunkt der Akquisition bei 2τ wieder $\phi = 0$ und man erhielte ein maximales Echosignal. Erfolgt jedoch eine örtliche Veränderung der Spins, ist also $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$, so resultieren am Ende der Pulssequenz unterschiedliche Phasenverschiebungen $\gamma\delta\mathbf{g}\cdot(\mathbf{r}'-\mathbf{r})$ der einzelnen Spins, deren Summation über das gesamte Spinensemble eine Abnahme des Echosignal bedingt. Für die Signalintensität des Echos der Spins, deren Anzahl im Volumenelement **dr** gegeben ist über $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ gilt dann[33]

$$E(\mathbf{g}) = \iint \rho(\mathbf{r})\, P(\mathbf{r}|\mathbf{r}',\Delta) \exp\left[i\gamma\delta\mathbf{g}\cdot(\mathbf{r}'-\mathbf{r})\right] d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \tag{43}$$

Hierbei beschreibt $P(\mathbf{r}|\mathbf{r}',\Delta)$ die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein am Ort **r** befindlicher Spin nach der Diffusionszeit Δ am Ort $\mathbf{r}'$ befindet. Diese Funktion ist eine Wahrscheinlichkeitsverteilung und wird auch Propagator genannt (s. Kap.2.3.2). Substituiert man nun die zurückgelegte Wegstrecke gemäß ($\mathbf{r}'-\mathbf{r}$) = **R**, so erhält man

$$E(\mathbf{g}) = \iint \rho(\mathbf{r})\, P(\mathbf{r}|\mathbf{R}+\mathbf{r},\Delta) \exp\left(i\gamma\delta\mathbf{g}\cdot\mathbf{R}\right) d\mathbf{r}d\mathbf{R}. \tag{44}$$

Durch Einführung einer, über das gesamte Probenvolumen gemittelten, Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der örtlichen Veränderung der Spins (sog. gemittelter Propagator)

$$\overline{P}(\mathbf{R},\Delta) = \rho(\mathbf{r})\, P(\mathbf{r}|\mathbf{R},\Delta) \tag{45}$$

und durch Definition eines reziproken Raumvektors

$$\mathbf{q} = \frac{\gamma\delta\mathbf{g}}{2\pi}, \tag{46}$$

analog zum k-Vektor bei der k-Raum-Bildgebung, vereinfacht sich Gleichung 44 zu

$$E(\mathbf{q}) = \int \overline{P}(\mathbf{R}, \Delta) \exp(i2\pi \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{R} \tag{47}$$

$$\overline{P}(\mathbf{R}, \Delta) = \int E(\mathbf{q}) \exp(-i2\pi \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{q}. \tag{48}$$

Entsprechend der Beziehung zwischen Signalamplitude und Spindichte im k-Raum (Gl.37 und 38) besteht im q-Raum eine Fourier-Beziehung zwischen Echointensität und gemitteltem Propagator. Man ermittelt im Experiment E(**q**) und berechnet durch FT dann $\overline{P}(\mathbf{R}, \Delta)$. Im Unterschied zur k-Raum-Bildgebung, bei der für jedes Volumenelement d**r** die Spindichte ρ(**r**) abgebildet werden kann, lässt sich bei der q-Raum-Bildgebung keine ortsaufgelöste Information erhalten, sondern nur eine über die gesamte Probe gemittelte Information über die Bewegung der Spins. Alle Spins der Probe tragen bei der q-Raum-Bildgebung zum Signal bei. Die Messgrenze der örtlichen Veränderung ist hier an die technisch realisierbare Stärke des Gradienten **g** gebunden, während bei der k-Raum-Bildgebung die NMR-Nachweisgrenze die maximale Ortsauflösung limitiert.

2.4.3 Korrelation zwischen Signalabnahme und freier Diffusion in der PFG-NMR-Spektroskopie

Die Technik der PFG-NMR-Spektroskopie, die die Messung von Diffusionsprozessen ermöglicht, stützt sich auf die Grundlagen der q-Raum-Bildgebung und auf deren mathematische Zusammenhänge. Basierend auf dem Inhalt der vorhergehenden Kapitel (2.4) zur Theorie der PFG-NMR-Spektroskopie, in denen auch die verwendeten Pulssequenzen besprochen wurden, wird nachfolgend die Korrelation zwischen Signalabnahme und Diffusion diskutiert. Diese Beziehung ermöglicht die Auswertung des Echosignals im PFG-Experiment und damit die Erlangung von Informationen sowohl über das diffundierende Medium (Diffusionskoeffizient etc.) als auch, im Falle der gehinderten Diffusion, über das begrenzende System (S/V-Verhältnis, Tortuosität (s. Kap.2.3.3) etc.). Die Herleitung erfolgt unter der Annahme, dass $\delta << \Delta$ und δg konstant ist (Short-Gradient-Pulse-Näherung s. Kap.2.5.1.1) und daher keine Diffusion während der Gradientenpulse, sondern nur während der Diffusionszeit Δ stattfindet. Im Falle von freier Diffusion, wenn der Diffusionsprozess der Teilchen nicht durch Begrenzungen wie beispielsweise ein poröses Netzwerk beeinträchtigt

wird, ist die Wahrscheinlichkeit $P(\mathbf{r}|\mathbf{R}+\mathbf{r},\Delta)$, dass sich ein Teilchen, das am Ort **r** gestartet ist, nach der Zeit Δ am Ort **R**+**r** befindet, unabhängig von der Startposition **r**. Daraus folgt

$$\overline{P}(\mathbf{R},\Delta) = P(\mathbf{R},\Delta)\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = P(\mathbf{R},\Delta)N\,, \tag{49}$$

wobei N die Gesamtzahl der Spins darstellt. Da aber jeder Ausdruck für ein NMR-Signal eine unbekannte Konstante beinhaltet, lässt sich für freie Diffusion $\overline{P}(\mathbf{R},\Delta) = P(\mathbf{R},\Delta)$ schreiben. Die Beziehung zwischen N(**R**,t), der Anzahl der Spins die zum Zeitpunkt t eine Strecke **R** zurückgelegt haben, und dem Diffusionskoeffizienten D ist bei ungehinderter Diffusion über das 2. Ficksche Gesetz gegeben

$$\frac{\partial N(\mathbf{R},t)}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 N(\mathbf{R},t)}{\partial \mathbf{R}^2}\,. \tag{50}$$

Für PFG-NMR-Messungen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, ist nur die Diffusion der Teilchen in Richtung des Feldgradienten (**q**-Richtung) von Bedeutung, d.h. nur der Anteil $\mathbf{R}\|\mathbf{q}$. Daher ist hier die eindimensionale Lösung dieser Differentialgleichung von Interesse. Mit den gewählten Anfangsbedingungen

$$N(\mathbf{R},0) = N_0 \quad \text{für} \quad \mathbf{R} = 0 \tag{51A}$$

$$N(\mathbf{R},0) = 0 \quad \text{für} \quad \mathbf{R} \neq 0 \tag{51B}$$

ergibt sich als Lösung für t = Δ

$$N(\mathbf{R},\Delta) = \frac{N_0}{\sqrt{4\pi D\Delta}}\exp\left[-\frac{\mathbf{R}^2}{4D\Delta}\right]. \tag{52}$$

Für freie Diffusion im isotropen Medium mit $\overline{P}(\mathbf{R},\Delta) = P(\mathbf{R},\Delta)$ gilt dann

$$P(\mathbf{R},\Delta) = \frac{N(\mathbf{R},\Delta)}{N_0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi D\Delta}}\exp\left[-\frac{\mathbf{R}^2}{4D\Delta}\right], \tag{53}$$

woraus ersichtlich ist, dass P(**R**,Δ) für freie Diffusion über eine Gausskurve beschrieben wird. Wenn der Feldgradient **g** und damit auch **q** während des PFG-Experiments allein in z-Richtung verläuft, erstreckt sich die messbare örtliche Veränderung parallel zur z-Achse und es ergibt sich für das Echosignal in Abhängigkeit von **q**

$$E(\mathbf{q}) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{4\pi D\Delta}} \exp\left[-\frac{\mathbf{R}^2}{4D\Delta}\right] \exp\left[i2\pi\mathbf{qR}\right] d\mathbf{R}\,. \tag{54}$$

Die Fourier-Transformation einer Gaussfunktion $\left(2\pi\sigma^2\right)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\mathbf{R}^2/2\sigma^2\right)$ ist einfach $\exp\left(-4\pi^2\mathbf{q}^2\sigma^2/2\right)$[46]. Hier ist σ^2 die mittlere quadratische Wegstrecke, die die Spins zurückgelegt haben (vgl. Gl.27A) und somit ergibt sich aus Gleichung 54 der Ausdruck[33]:

$$E(\mathbf{q}) = E(0)\exp\left(-4\pi^2\mathbf{q}^2 D\Delta\right). \tag{55}$$

Wird $\mathbf{q}^2$ gemäß Gleichung 46 durch $\gamma^2\delta^2\mathbf{g}^2/4\pi^2$ substituiert, erhält man

$$\frac{E(\mathbf{q})}{E(0)} = \exp\left[-\gamma^2\delta^2\mathbf{g}^2 D\Delta\right], \tag{56}$$

wobei E(0) die maximale Echointensität darstellt, die detektiert wird, wenn das PFG-Experiment mit Gradientenpulsen der Stärke null (**q** = 0) durchführt. Die Division der absoluten Intensität E(**q**) durch E(0) stellt eine Normierung dar, die geräte- und relaxationsbedingte Abhängigkeiten des Echosignals eliminiert, so dass allein die Intensitätsabnahme, die durch die Feldgradientenpulse induziert wird, betrachtet werden kann. In der Praxis wird immer die erste Echointensität ohne Gradienten aufgenommen, d.h. die spezifische Pulssequenz wird durchlaufen, aber die Stärke der Gradientenpulse ist gleich null. Bei den folgenden Durchläufen der Pulssequenz wird die Gradientenstärke, bei konstanter Gradientenlänge δ, stufenweise erhöht. Die entsprechenden Echointensitäten werden detektiert und dann alle auf die Intensität des ersten Signals E(0) normiert.
Die adäquate logarithmische Form der Auswertegleichung ist gegeben über

$$\ln\left(\frac{E(\mathbf{q})}{E(0)}\right) = -\gamma^2\delta^2\mathbf{g}^2 D\Delta \tag{57}$$

und aus der Steigung der Geraden, die sich ergibt, wenn man $\ln\left(\frac{E(\mathbf{q})}{E(0)}\right)$ gegen $\mathbf{g}^2$ graphisch aufträgt, lässt sich in einfacher Weise der Diffusionskoeffizient D bestimmen.

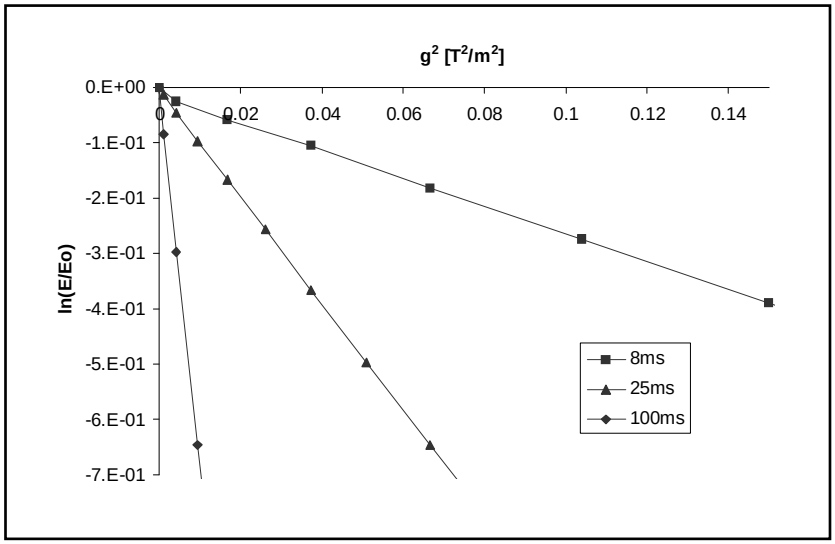


Abb.27: Diffusionskurven für freie Diffusion bei unterschiedlichen Δ.

Befindet man sich jedoch im Grenzbereich sehr langer Gradientendauer δ oder extrem kurzer Diffusionszeiten Δ, so dass δ in derselben Größenordnung liegt wie Δ, muss die Auswertegleichung korrigiert werden zu[42,47,48]

$$\ln\left(\frac{E(\mathbf{q})}{E(0)}\right) = -\gamma^2\delta^2\mathbf{g}^2 D\left(\Delta - \frac{1}{3}\delta\right). \tag{58}$$

Im Falle von gehinderter Diffusion, bei der die Bewegung der diffundierenden Teilchen aufgrund der begrenzenden Geometrie der Umgebung (Porenwände, Netzwerk etc.) behindert wird und daher anisotrop verläuft, werden bei der Auswertung zwei Fälle differenziert. Bei kurzen Diffusionszeiten erreicht nur ein sehr kleiner Anteil der Teilchen die begrenzenden Wände, daher kann die Auswertegleichung für freie Diffusion verwendet werden. Für lange Diffusionszeiten ist die Echointensität nicht mehr zeitabhängig, sondern wird durch die geometrische Form der einschließenden Struktur bestimmt (s. Kap.2.3.3). Die entsprechenden

modifizierten Auswertegleichungen, die für den Fall kugelförmiger Geometrien verwendet werden, sind in Kapitel 2.5 beschrieben.

2.4.4 Der Propagator bei gehinderter Diffusion

Im Langzeit-Limit, wenn $\Delta \to \infty$, haben im Falle gehinderter Diffusion die diffundierenden Teilchen jede „Erinnerung“ an ihre Startposition verloren und können sich überall innerhalb der begrenzenden Struktur aufhalten. Daraus folgt, dass die Wahrscheinlichkeit (Propagator), ein Teilchen nach Δ am Ort $\mathbf{r}'$ zu finden, das vorher am Ort $\mathbf{r}$ war, gleich der Spindichte $\rho(r')$ ist:

$$P(\mathbf{r}|\mathbf{r}',\infty) = \rho(\mathbf{r}'). \tag{59}$$

Damit ergibt sich ausgehend von der Definition im Falle freier Diffusion (Gl. 43) für Diffusion in einem begrenzten Volumen die Echointensität zu

$$E_\infty(\mathbf{q}) = \iint \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \exp\left(i2\pi\mathbf{q}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})\right) d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}' \tag{60A}$$

$$= \int \rho(\mathbf{r}) \exp\left(-i2\pi\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}\right) d\mathbf{r} \int \rho(\mathbf{r}') \exp\left(i2\pi\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'\right) d\mathbf{r}' \tag{60B}$$

$$= S^*(\mathbf{q})\, S(\mathbf{q}) = |S(\mathbf{q})|^2 . \tag{60C}$$

Diese Beziehung verdeutlicht, dass man im PFG-Experiment bei sehr langen Diffusionszeiten, wenn sich die diffundierenden Teilchen innerhalb der gesamten Probe bewegen können, mit dem Echosignal $E_\infty(\mathbf{q})$ das Powerspektrum (d.h. das quadrierte Spektrum) $|S(\mathbf{q})|^2$ misst, mit $S(\mathbf{q})$ als reziprokem Gitter bzw. als Fourier-Transformation der Spindichte $\rho(\mathbf{r})$ (s. Kap.2.4.2.1)[49]. Damit ist das PFG-Experiment im Langzeit-Limit ein Bildgebungs-Experiment, bei dem man nicht, wie bei der k-Raum-Bildgebung das reziproke Gitter bestimmt und damit ein räumliches Spektrum der Probe bekommt, sondern man erhält mit $E_\infty(\mathbf{q})$, in Analogie zur Röntgendiffraktion, das Quadrat des reziproken Gitters $|S(\mathbf{q})|^2$, das sensitiv für die gemittelten Eigenschaften der untersuchten Struktur ist. Dies ist der Ursprung für diffraktionsartige Effekte in PFG-Diffusionsuntersuchungen (s. Kap.2.5.2.1) und der reziproke Raumvektor $\mathbf{q}$ wird daher auch als Wellenvektor bezeichnet.

2.5 Anwendungen der PFG-NMR-Spektroskopie

Die in diesem Abschnitt behandelten Methoden zur Auswertung von Daten aus PFG-NMR-Experimenten geben die Möglichkeit Informationen über die Mikrostruktur und mikrostrukturelle Parameter der, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, heterogenen Probensysteme zu erhalten. Grundlegend für die verschiedenen Auswertemethoden sind dabei zwei Näherungen, das Short-Gradient-Pulse(SGP)-Limit (Kap.2.5.1.1) und die Gaussian-Phase-Approximation (GPA) (Kap.2.5.1.2). Unter der Annahme des SGP-Limits existieren zum einen, basierend auf den Gleichungen 47 und 48, zwei über eine FT-Beziehung verbundene Räume, der q-Raum (Kap.2.5.2) und der R-Raum (Kap.2.5.3), in denen über verschiedene Methoden eine Interpretation der gemessenen PFG-Daten hinsichtlich der Probenstruktur erfolgen kann. Zum anderen können über die Kombination von PFG-NMR- und Relaxations-NMR-Messungen (Kap.2.5.4) mikrostrukturelle Parameter der Probe bestimmt werden.

2.5.1 Auswertung von PFG-Echozerfallskurven

Im Falle freier Selbstdiffusion existiert ein mathematisch exakter Ausdruck, der die Beziehung zwischen dem Zerfall des Echosignals und der während Δ stattfindenden Diffusion im PFG-NMR-Experiment beschreibt (Gl. 58). Um eine entsprechende Gleichung für Echozerfallskurven bei gehinderter Diffusion in begrenzenden Geometrien zu erhalten, ist es notwendig bestimmte Näherungen zu machen. Diese Näherungen ermöglichen es die Echoabnahme in Relation zur Diffusion bzw. zum Diffusionskoeffizienten zu setzen. Es existieren zwei verschiedene Approximationen, das Short-Gradient-Pulse-Limit und die Gaussian-Phase-Approximation.

2.5.1.1 Das Short-Gradient-Pulse(SGP)-Limit

Bei der SGP-Näherung geht man davon aus, dass sich der Gradientenpuls wie eine Deltafunktion verhält, d.h. $\delta \to 0$ und $|\mathbf{g}| \to \infty$, wobei $\delta\mathbf{g}$ endlich bleibt. Physikalisch entspricht das einer Situation, in der keine Diffusion der Spins der Moleküle während der Gradientenpulse stattfindet. Experimentell nähert man sich diesem Limit wenn $\delta << \Delta$.

Im SGP-Limit existieren exakte analytische Ausdrücke für die Echo-Zerfallskurve bei gehinderter Diffusion in bestimmten Geometrien. Für den Fall, dass die diffundierenden Spins in einer Kugel mit dem Radius A eingeschlossen sind, ist der Ausdruck gegeben über[50]

$$E(\delta,\mathbf{g},\Delta)=\frac{9\left[\gamma\delta\mathbf{g}A\cos(\gamma\delta gA)-\sin(\gamma\delta\mathbf{g}A)\right]^2}{(\gamma\delta\mathbf{g}A)^6}$$
$$-6(\gamma\delta\mathbf{g}A)^2\sum_{n=0}^{\infty}\left[J'_n(\gamma\delta\mathbf{g}A)\right]^2\sum_m\frac{(2n+1)\alpha_{nm}^2}{\alpha_{nm}^2-n^2-n}\times\exp\left(-\frac{\alpha_{nm}^2D\Delta}{A^2}\right)\frac{1}{\left[\alpha_{nm}^2-(\gamma\delta\mathbf{g}A)^2\right]^2} \quad (61)$$

mit $j_n(x)$ als sphärischer Besselfunktion der ersten Art und α_{nm} als m-te positive Wurzel der Besselfunktiongleichung $nJ_{n+1/2}(\alpha)-\alpha J_{n+3/2}(\alpha)=0$. Im Grenzfall des Langzeit-Limits, für $\Delta >> A^2/6D$, können die Spins unabhängig von ihrer Startposition überall in der Kugel mit gleicher Wahrscheinlichkeit angetroffen werden. Gleichung 61 reduziert sich dann zu dem Ausdruck[43]

$$E(\delta,\mathbf{g},\infty)=\frac{9\left[\gamma\delta\mathbf{g}A\cos(\gamma\delta\mathbf{g}A)-\sin(\gamma\delta\mathbf{g}A)\right]^2}{(\gamma\delta\mathbf{g}A)^6}, \quad (62)$$

der unabhängig von der Diffusionszeit Δ ist. $E(\delta,\mathbf{g},\infty)$ ist eine periodische trigonometrische Funktion, die im Fall $\gamma\delta\mathbf{g}A\cos(\gamma\delta\mathbf{g}A)-\sin(\gamma\delta\mathbf{g}A)=0$ lokale Minima besitzt.

2.5.1.2 Die Gaussian-Phase-Approximation (GPA)

In der Praxis kann das Short-Gradient-Pulse-Limit manchmal nicht erfüllt werden und man muss die Bewegung der Spins der Moleküle während der Gradientenpulse mit in Betracht ziehen. Es wird dann eine besondere Annahme bezüglich der Phasenverschiebung, welche die diffundierenden Spins während des PFG-Experiments aufgrund der Gradientenpulse erfahren, gemacht. Diese Näherung, die sogenannte Gaussian-Phase-Approximation (GPA), geht zurück auf Douglas und McCall[51], die die Methode der Phasenakkumulation entwickelten. Innerhalb dieser Methode ist die Phasenänderung eines magnetischen Momentes des i-ten Spins durch Diffusion gegeben über[50]

$$\phi_i(\delta,\Delta) = \gamma \mathbf{g}\left[\int_{t_1}^{t_1+\delta} z_i(t)\,dt - \int_{t_1+\Delta}^{t_1+\Delta+\delta} z_i(t)\,dt\right]. \tag{63}$$

Hierbei ist t_1 der Zeitpunkt, an dem der erste Gradientenpuls eingestrahlt wird, und z(t) die Position des Spins in Bezug zur Richtung des Gradientenfeldes (hier z-Achse). Proportional zum resultierenden magnetischen Moment ist die Echointensität, die definiert wird über

$$E(\delta,\Delta,\mathbf{g}) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\phi,\Delta)\cos\phi\; d\phi\,, \tag{64}$$

wobei $\Phi(\phi,\Delta)$ die Funktion der relativen Phasenverteilung beschreibt. Unter der GPA-Annahme, dass die Verteilung der Phasen gaussförmig ist, ergibt sich die Echoabnahme zu

$$E(\delta,\Delta,\mathbf{g}) = \exp\left(-\left\langle \phi^2 \right\rangle / 2\right). \tag{65}$$

Innerhalb dieser Näherung, bei Verwendung von gepulsten Gradienten, gilt die von Murday und Cotts (MC)[52] hergeleitete Gleichung für den Echozerfall infolge begrenzter Diffusion in einer Kugel. Diese MC-Gleichung ist gegeben über

$$\begin{aligned} E(\Delta,\mathbf{g},\delta,D,A) = \exp\Bigg[& -2\gamma^2\mathbf{g}^2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_m{}^2\left(\alpha_m{}^2 A^2 - 2\right)} \\ & \times\Bigg\{ \frac{2\delta}{\alpha_m{}^2 D} - \frac{2+\exp\left[-\alpha_m{}^2 D(\Delta-\delta)\right] - 2\exp\left(-\alpha_m{}^2 D\Delta\right)}{\left(\alpha_m{}^2 D\right)^2} \\ & - \frac{2\exp\left(\alpha_m{}^2 D\delta\right) + \exp\left[-\alpha_m{}^2 D(\Delta+\delta)\right]}{\left(\alpha_m{}^2 D\right)^2} \Bigg\}\Bigg] \end{aligned} \tag{66}$$

mit A als Radius der Kugel und α_m als m-te positive Wurzel der Besselfunktiongleichung $(\alpha A)J'_{3/2}(\alpha A) - 1/2 J_{3/2}(\alpha A) = 0$. Die MC-Gleichung ist eine Näherung und nur dann analytisch exakt, wenn der Kugelradius A gegen unendlich geht, und zwar aufgrund der Tatsache, dass in diesem Limit Gleichung 66 in die entsprechende Gleichung für freie

Diffusion übergeht. Im Langzeit-Limit, für $D\Delta/A^2 >> 1$ und $D\delta/A^2 << 1$, geht die MC-Gleichung über in[50]

$$E(\delta, \mathbf{g}) = \exp\left[-\frac{1}{5}(\gamma \mathbf{g} \delta A)^2\right]. \tag{67}$$

Diese monoton fallende Funktion wird dann exakt, wenn die zusätzliche limitierende Bedingung $\gamma \mathbf{g} \delta A << 1$ eingehalten wird.

Die MC-Gleichung wird in der PFG-NMR-Spektroskopie z.B. zur Bestimmung der Tropfengröße in Emulsionen verwendet. Diese Größenbestimmung beruht auf der Tatsache, dass für bestimmte Kugelgrößen die Zeitskala des PFG-Experiments so ist, dass die von einem diffundierenden Molekül zurückgelegte Strecke ungefähr dem Radius der Kugel entspricht.

Bei der Verwendung der MC-Gleichung zum Fitten von experimentellen Daten erwies sich die Annahme einer uniformen Kugelgröße bei Emulsionen als Problem. Daher wurde die Gleichung so modifiziert, dass eine Verteilung der Größe der begrenzenden Geometrien berücksichtigt wird. Die Echointensität ist dann im Falle geschlossener Kugeln gegeben über[53]

$$E_{obs}(\Delta, \mathbf{g}, \delta) = \frac{\int_0^\infty A^3 F_{NV}(A) E(\Delta, \mathbf{g}, \delta, D, A) dA}{\int_0^\infty A^3 F_{NV}(A) dA} \tag{68}$$

mit $E(\Delta, \mathbf{g}, \delta, D, A)$ aus Gleichung 66. Hierbei wird durch den Faktor A^3 im Integral die Tatsache berücksichtigt, dass das Signal einer Kugel vom Radius A proportional dem Volumen A^3 ist. Die Berechnung der Funktion $F_{NV}(A)$ anhand von experimentellen Daten ist nicht möglich, aber man kann verschiedene Arten von Verteilungsfunktionen vergleichen und diejenige verwenden, welche die Daten am besten zu reproduzieren vermag. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für $F_{NV}(A)$ eine logarithmische Normalverteilung verwendet, die repräsentativ für eine breite Klasse von Emulsionen ist. Sie ist definiert über

$$F_{NV}(A) = \frac{1}{2A\sigma(2\pi)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(\ln(2A) - \ln A_0)^2}{2\sigma^2}\right] \tag{69}$$

mit A_0 als mittleren Durchmesser und σ als Breite bzw. Standardabweichung der Verteilung. Basierend auf der erweiterten MC-Gleichung (Gl.68) wurde bei Unilever ein Computerprogramm zur Bestimmung der Tropfengröße von Emulsionen geschrieben. Dieses Programm ermöglicht es, PFG-Daten aus Diffusionsexperimenten in Abhängigkeit von der Diffusionszeit Δ unter Verwendung eines Simplex Algorithmus zu fitten. Die relevanten strukturellen Parameter, die im Fit der Echozerfallskurven ermittelt werden, sind der mittlere volumengewichtete, geometrische Durchmesser $\overline{D}_{3.3}$ und dessen Verteilung σ. Der mittlere Durchmesser $\overline{D}_{3.3}$ einer Kugel berechnet sich über[54]

$$\overline{D}_{3.3} = \exp\left[\sum_i \frac{n_i (2A_i)^3}{\sum_j n_j (2A_j)^3} \ln(2A_i)\right] \tag{70}$$

mit n als Anzahl Messungen und A als Radius der Kugel, während σ die Standardabweichung in $\overline{D}_{3.3}$ basierend auf einer logarithmischen Normalverteilung angibt (Gl.69).

2.5.2 Interpretation von PFG-Daten im reziproken Raum (q-Raum)

Über die bestehende FT-Beziehung, in Abhängigkeit vom Wellenvektor q, zwischen Echosignal und gemitteltem Propagator (Gl.47 u. 48) hat man zwei konjugierte Räume zur Verfügung, um experimentelle Daten aus PFG-NMR-Messungen auszuwerten. Zum einen den reziproken oder auch q-Raum und zum anderen den realen Raum, der auch als R-Raum bezeichnet wird.

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit verschiedenen Methoden im reziproken Raum, anhand von Echointensitäten aus PFG-NMR-Experimenten, mikrostrukturelle Informationen zu erhalten.

2.5.2.1 Diffraktionsartige Effekte bei PFG-Messungen: Der Coherence-Peak

Für den Fall begrenzter Diffusion von Molekülen, die in einer Pore eingeschlossen sind, wird die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Moleküle (Propagator) für $\Delta \to \infty$ unabhängig von deren Startposition und reduziert sich zu $\rho(\mathbf{r}')$ (s. Kap.2.4.4, Gl. 59). Für die Echoamplitude ergibt sich dann analog zu Gleichung 60C

$$E_\infty(\mathbf{q}) = |S_0(\mathbf{q})|^2 \tag{71}$$

mit $S_0(\mathbf{q})$ als Fourier-Transformation von $\rho(\mathbf{r}')$ im **q**-Raum. Diese Beziehung legt die mathematische Analogie zwischen einem PFG-Experiment in einer geschlossenen Pore und der optischen Diffraktion an einem einzelnen Spalt[55] dar. Nimmt man nun ein System von Poren an, die untereinander verbunden sind, so dass sich ein Flüssigkeitsmolekül von einer Pore in andere Poren bewegen kann, dann ändert die Diffusion beim Übergang von einer zur anderen Pore die Einzelspalt-Diffraktion in ein Multispalt-Muster. In diesem Muster sind die einzelnen Elemente des Diffraktionsgitters gemäß einer Diffusions-Hüllkurve C(Z,Δ) gewichtet. Die Funktion C(Z,Δ) beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Flüssigkeitsmolekül in der Zeit Δ zu einer Pore bewegt hat, die sich in der Entfernung Z zur Startpore befindet[56] (Anm.: Z ist nicht zu verwechseln mit der Position der Moleküle entlang der Gradientenrichtung, die mit z bezeichnet wird). Unter der Voraussetzung, dass der Zeitrahmen für die Diffusion innerhalb einer Pore viel kleiner ist als für die Diffusion zwischen den Poren, wird der Propagator zu einem Produkt aus Porendichte und der Wahrscheinlichkeit von Sprüngen zwischen den Poren. Diese sogenannte Poren-Gleichgewicht-Annahme ist gültig, wenn

$$\frac{a^2}{D_0} << \frac{b^2}{D_{eff}}\,. \tag{72}$$

Hierbei ist a der Porendurchmesser und b der Abstand der Porenzentren. D_0 und D_{eff} beschreiben den Diffusionskoeffizienten für freie Diffusion innerhalb der Pore bzw. für weitreichende Bewegung zwischen den Poren („effektiver“ Langzeit-Diffusionskoeffizient). Somit ergibt sich für die Echoamplitude in Abhängigkeit von **q** bei einer bestimmten Diffusionszeit Δ[55]

$$E_{\Delta}(\mathbf{q}) = |S_0(\mathbf{q})|^2 \{ \mathcal{F}\{L(Z)\} \otimes \mathcal{F}\{C(Z,\Delta)\} \} \tag{73}$$

mit $\otimes$ als Symbol für eine Faltung der Funktionen und $\mathcal{F}$ als Zeichen für eine Fourier-Transformation, während die „Gitter-Korrelations-Funktion“ L(Z) die relativen Positionen der Porenzentren repräsentiert. In Übereinstimmung mit der Röntgendiffraktometrie hat $|S_0(\mathbf{q})|^2$ die Funktion eines gemittelten Strukturfaktors, der hier durch Diffraktion entsteht, deren Ursache wiederum die lokale Porendichte ist. $\mathcal{F}\{L(Z)\}$ stellt das reziproke Gitter dar, das durch $\mathcal{F}\{C(Z,\Delta)\}$ erweitert wird, aufgrund der Tatsache, dass die Anzahl der Streuungszentren steigt, wenn die Moleküle mehr Zeit haben zu weiter entfernten Poren zu wandern. Man findet beispielsweise in einer ungeordneten Struktur, in der die Porenabstände b unregelmäßig sind, den schärfsten Coherence-Peak (Maximum der Echoamplitude in Abhängigkeit von **q**), bei $|\mathbf{q}| = b^{-1}$, so dass die Bedingung $\Delta \approx b^2 / 2D_{eff}$ der optimalen Zeit zur Beobachtung einer solchen Struktur entspricht. Eine genauere Erläuterung der Entstehung des Coherence-Peaks und Beispielkurven liefert Abbildung 28.

Eine monoton fallende Echointensitätskurve bei steigender Gradientenstärke ist der Normalfall im PFG-NMR-Experiment und das Auftreten eines Coherence-Peaks steht im völligen Gegensatz dazu. Er entsteht, bedingt durch die strukturellen Eigenschaften des untersuchten porösen Systems, wenn eine erhebliche Anzahl von Molekülen genau die (oder ein Vielfaches der) Distanz des Porenabstandes b zurücklegt und somit, wenn $\mathbf{q}b \approx 1$ ist, keinen Verlust der Phasenkohärenz erfährt. Es ist daher, bei geeigneter Wahl der Diffusionszeit möglich, über Messung von E(**q**) graphisch, anhand der Peakposition, den mittleren Porenabstand einer porösen Struktur zu bestimmen. Der Coherence-Peak ist am schärfsten ausgeprägt, wenn das untersuchte System monodispers ist, d.h. die kugelförmigen Geometrien, in denen sich die diffundierende Flüssigkeit bewegt, haben eine einheitliche Größe. Ist dies nicht der Fall, wie z.B. bei polydispersen Emulsionen, in denen die Größe der Tropfen eine bestimmte Verteilung hat, so verliert der Coherence-Peak an Schärfe[57]. Er erfährt eine Verbreiterung die sich, in Abhängigkeit von der Breite der Poren- bzw. Tropfengrößenverteilung, so weit ausdehnen kann, dass der Peak als solcher nicht mehr zu erkennen ist und nur noch eine Art Plateau sichtbar ist.

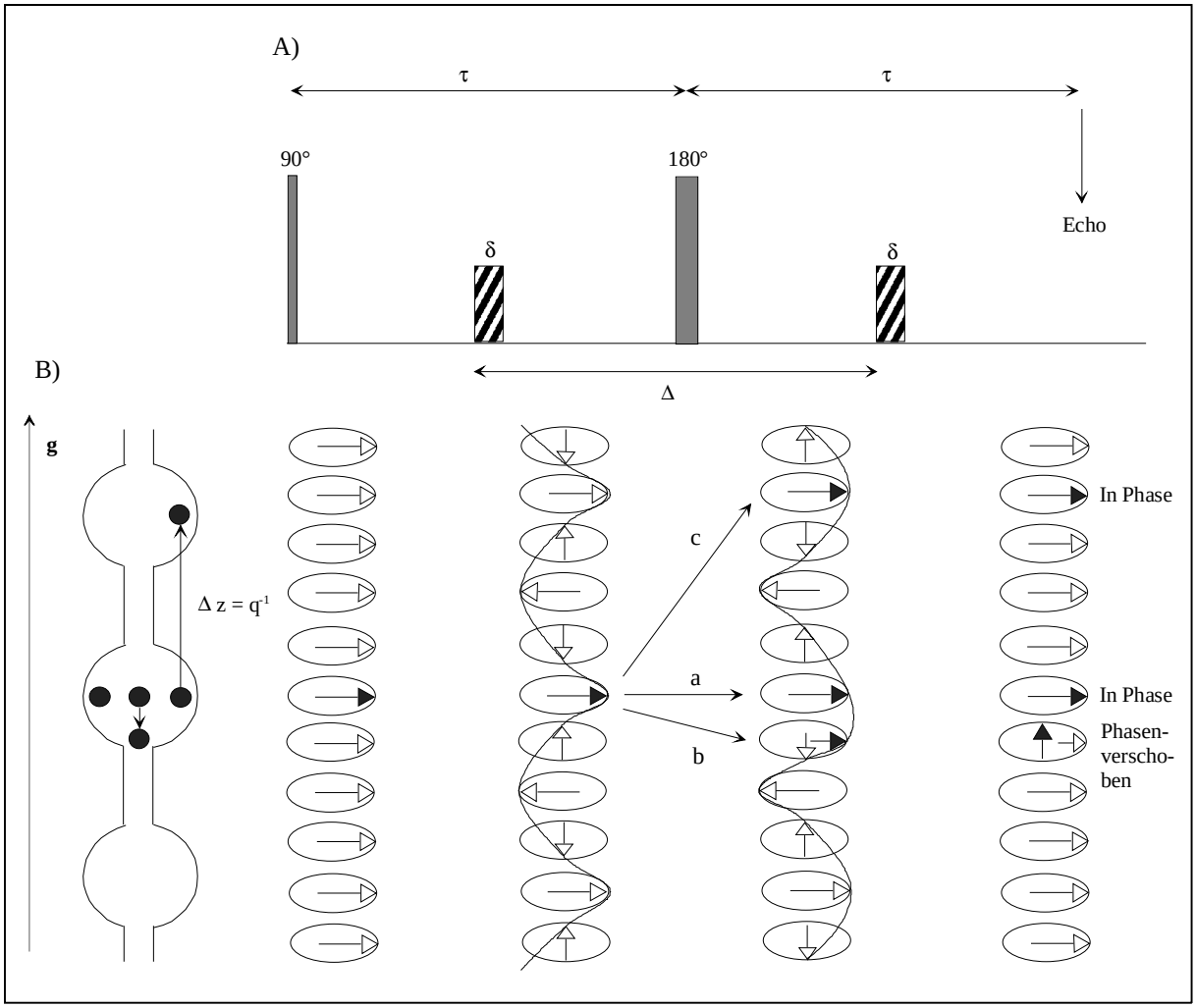
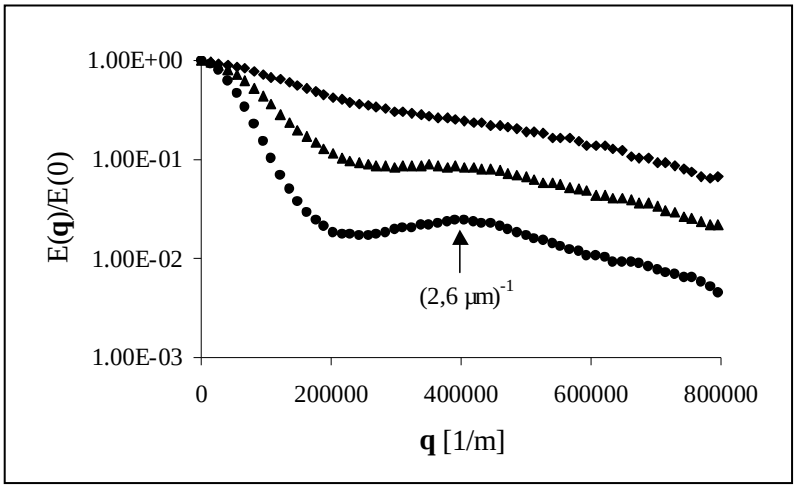


Abb.28: A) Temporaler Verlauf der Hahn-Spin-Echo-Pulssequenz in einem einfachen PFG-Experiment. Das Spin-Echo wird bei t=2τ detektiert. B) Zeitgleich verlaufende Entwicklung der Phasen der Spins in den Poren einer Probe auf verschiedenen Positionen entlang der Gradientenrichtung g. Die weißen Pfeile repräsentieren Spins, die während der Diffusionszeit Δ ihre Position nicht verändert haben und deren Phasenverschiebungen somit vollständig refokussiert werden. Die schwarzen Pfeile entsprechen drei möglichen räumlichen Verschiebungen, die ein in der zentralen Pore gestarteter Spin ausführen kann: a) stationär, b) willkürliche Verschiebung, c) eine Verschiebung entsprechend der Gradientenwellenlänge q^{-1}, die dieselbe vollständige Refokussierung wie für stationäre Spins hervorruft. Eine Probe, wie z.B. das periodische Porensystem auf der linken Bildseite, die eine räumliche Verschiebung entsprechend q^{-1} begünstigt, zeigt ein Maximum in der Echoamplitude (Coherence-Peak). Der Coherence-Peak tritt dann auf, wenn q^{-1} gleich dem Porenabstand in der Probe ist. C) Normierte Echointensitäten als Funktion des Wellenvektors q für verschiedene Diffusionszeiten Δ. Der Coherence-Peak bei 390000m^{-1} entspricht einem mittleren Porenabstand von 2,6µm.



2.5.2.2 Der Pore-Hopping-Formalismus

Basierend auf der Mathematik der diffusiven Diffraktion bei PFG-NMR-Messungen in porösen Systemen (s. Kap.2.5.2.1) wurde von Callaghan für den Fall eines verbundenen Porensystems der Pore-Hopping(PH)-Formalismus[33,58] zur Beschreibung von E(**q**,Δ) entwickelt, der einen quantitativen Fit experimenteller PFG-Daten ermöglicht. Man geht dabei von einer schematisch porösen Struktur (sog. Porenglas) aus, die mittels einer Superposition von lokal identischen sphärischen Poren vom Radius A, mit gleichem Abstand b zwischen den Poren, gebildet wird (Abb.29). In dieser Struktur kann sich die diffundierende Flüssigkeit sowohl innerhalb der Poren als auch zwischen ihnen bewegen. Der PH-Formalismus betrachtet aufeinanderfolgende „Sprünge“ von Pore zu Pore (Pore-Hopping) und es wird angenommen, dass man sich im sog. Poren-Gleichgewicht befindet. Dies bedeutet, dass ein Flüssigkeitsmolekül, das eine Pore ´betritt´, unabhängig von seiner Startposition sehr schnell die gleiche Wahrscheinlichkeit hat an jedem Ort in der Pore zu sein bevor es zur nächsten weiterwandert. Darin ist impliziert (vgl. Kap.2.5.2.1), dass die Diffusion in den Poren viel schneller ist als die Diffusion dazwischen. Unter der Annahme des Poren-Gleichgewichtes ist die Abnahme der Echointensität über das Produkt des Strukturfaktors für eine einzelne Pore und einer Funktion, die von den Details der Bewegung zwischen den Poren abhängig ist, definiert (vgl. Gl. 73) und im Falle des Porenglas gegeben über[58]

$$E(\mathbf{q},\Delta) = |S_0(\mathbf{q})|^2 \exp\left[-\frac{6D_{eff}\Delta}{b^2}\left(1-\frac{\sin(2\pi\mathbf{q}b)}{2\pi\mathbf{q}b}\right)\right]. \tag{74}$$

$|S_0(\mathbf{q})|^2$ beschreibt hier den lokalen Porenstrukturfaktors, der für eine kugelförmige Geometrie (vgl. Gl. 62) gegeben ist über[33]

$$|S_0(\mathbf{q})|^2 = \left|\frac{3\left[2\pi\mathbf{q}A\cos(2\pi\mathbf{q}A)-\sin(2\pi\mathbf{q}A)\right]}{(2\pi\mathbf{q}A)^3}\right|^2 \tag{75}$$

und der Exponentialteil aus Gleichung 74 beschreibt den Vorgang des Pore-Hoppings, des Springens von Pore zu Pore bzw. die Diffusion zwischen den Poren.

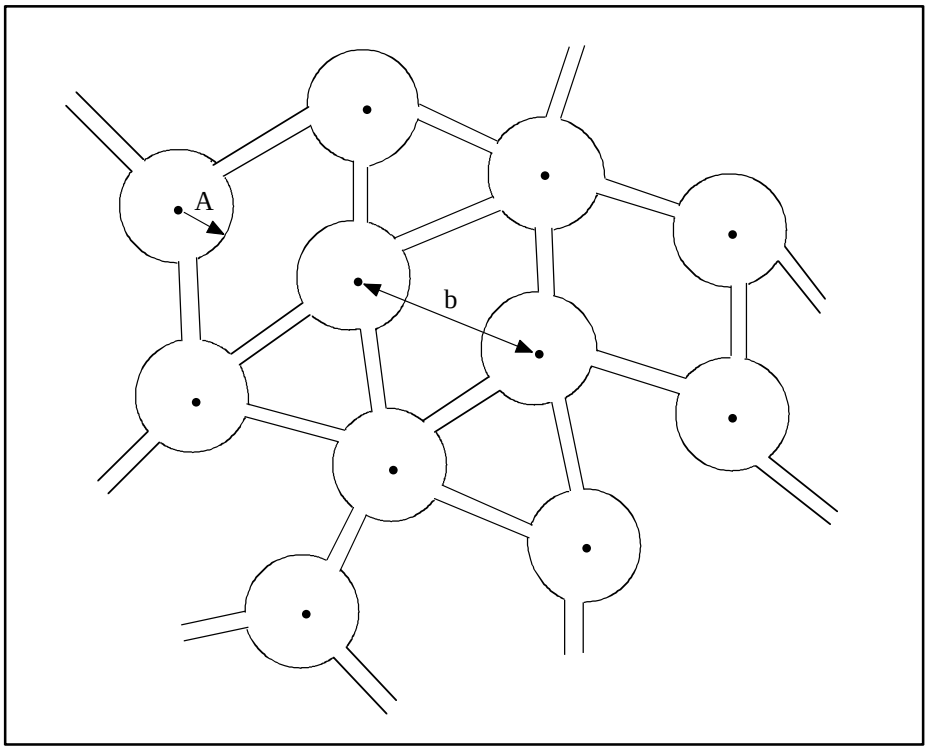


Abb.29: Schematische Darstellung von Porenglas, einer porösen Struktur, deren Poren über Kanäle miteinander verbunden sind: A ist der Porenradius und b der Abstand zwischen benachbarten Porenzentren.

In der Praxis hat man es meistenteils nicht mit porösen Systemen zu tun, bei denen die Porenzentren äquidistant sind. Um dennoch experimentelle PFG-Daten unter Verwendung des PH-Formalismus fitten zu können, wurde von Callaghan eine Modifikation vorgenommen, die Abweichungen im Porenabstand b berücksichtigt. Und zwar wurde zum ersten die Annahme gemacht, dass die Wahrscheinlichkeit der Sprünge von Pore zu Pore unabhängig vom Porenabstand ist und zum zweiten, dass der prinzipielle Einfluss auf den Sprungterm (Exponentialteil) der Gleichung durch Variationen in b bedingt ist. Diese Variationen im Porenabstand werden über eine Gaussverteilung berücksichtigt mit ξ als Standardabweichung in b. Unter der Voraussetzung, dass $\xi << b$ ist, ergibt sich damit für die im PFG-Experiment gemessene Echointensität[58]

$$E(\mathbf{q},\Delta) = |S_0(\mathbf{q})|^2 \exp\left[-\frac{6D_{eff}\Delta}{b^2+3\xi^2}\left(1-\exp\left(2\pi^2\mathbf{q}^2\xi^2\right)\frac{\sin(2\pi\mathbf{q}b)}{2\pi\mathbf{q}b}\right)\right]. \qquad (76)$$

Mit der Annahme, dass $|S_0(\mathbf{q})|^2$ über Gleichung 75 für gleichgroße kugelförmige Poren gegeben ist, lassen sich mit Gleichung 76 in einer nicht linearen Regression der PFG-Daten

nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Parameter A, b, ξ und D_{eff} bestimmen. In dieser Fitgleichung des PH-Formalismus beschreibt der Strukturfaktor $|S_0(\mathbf{q})|^2$ die Vorgänge in den einzelnen Poren und beinhaltet den Porenradius A. Der Exponentialteil charakterisiert den Vorgang des Springens zwischen den Poren (Pore-Hopping) und enthält als Parameter den Porenabstand b, dessen Standardabweichung ξ, sowie den effektiven Diffusionskoeffizienten im Langzeit-Limit D_{eff}. Der Strukturfaktor lässt sich in Abhängigkeit von der Geometrie der untersuchten Probe auswählen, so dass auch andere Strukturen als Porenglas mit Gleichung 76 gefittet werden können.

2.5.2.3 Emulsionsspezifische Fit-Modelle im reziproken Raum

Die Diffusion der Wassermoleküle in den, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, nicht flokkulierten und flokkulierten Wasser-in-Öl-Emulsionen ist durch deren mikrostrukturelle Eigenschaften beeinflusst. Die Echointensitätskurven als Ergebnisse der PFG-Experimente der Emulsionen zeigen daher einen besonderen Verlauf in Abhängigkeit von der Gradientenstärke und der Diffusionszeit. Dieser kann mit bis dato bekannten Auswertemethoden nicht vollständig beschrieben werden, daher war es notwendig, bestehende Gleichungen zu kombinieren oder zu erweitern, um eine Interpretation der Echozerfallskurven der W/O-Emulsionen im q-Raum zu ermöglichen. So wurden, im Rahmen dieser Arbeit, drei Modelle mit unterschiedlichen Fitgleichungen, basierend auf verschiedenen Ansätzen, entwickelt, die in den folgenden Abschnitten behandelt werden.

- **Begrenzte Diffusion in den Wassertropfen von W/O-Emulsionen: Kugel-Kugel-Modell**

In einer ersten Näherung wird angenommen, dass die Wassermoleküle in ihrer Diffusion in den Emulsionen räumlich auf die Wassertropfen begrenzt sind und diese nicht verlassen. Ist zudem die Bedingung für das Langzeit-Limit $6\Delta D >> A^2$ erfüllt, so lässt sich im SGP-Limit die begrenzte Diffusion in einem Tropfen über Gleichung 62 exakt beschreiben (vgl. Kap.2.5.1.1). Die PFG-Daten der untersuchten W/O-Emulsionen zeigen einen biexponentiellen Kurvenverlauf der Echointensität in Abhängigkeit von q. Dieser Umstand lässt eine Linearkombination der Funktion aus Gleichung 62 als Fitgleichung zur Auswertung der PFG-Daten im q-Raum als sinnvoll erscheinen. Um eine Verteilung von Tropfengrößen in den Emulsionen zu berücksichtigen, erfolgt jeweils die Multiplikation mit einer logarithmischen

Normalverteilung. Ebenso wird die Proportionalität des Echosignals zum Volumen A^3 berücksichtigt und über alle Radien integriert, womit sich letztendlich folgende Auswertegleichung für die Echointensität ergibt:

$$E_{obs}\left(\mathbf{q}, A_1, A_2, \sigma_1, \sigma_2, \alpha_{Kugel1}, \beta_{Kugel2}\right) = \alpha_{Kugel1} \frac{\int_0^\infty A^3 F_{NV1}(A)\, E(\mathbf{q}, A, \infty)\, dA}{\int_0^\infty A^3 F_{NV1}(A)\, dA} + \beta_{Kugel2} \frac{\int_0^\infty A^3 F_{NV2}(A)\, E(\mathbf{q}, A, \infty)\, dA}{\int_0^\infty A^3 F_{NV2}(A)\, dA}. \quad (77)$$

$F_{NV1}(A)$ und $F_{NV2}(A)$ sind die logarithmischen Normalverteilungen (vgl. Gl. 69) mit den durchschnittlichen Radien A_1 und A_2, sowie deren Verteilungsbreiten σ_1 und σ_2. $E(\mathbf{q}, A, \infty)$ ist über Gleichung 62 definiert und die Faktoren α_{Kugel1} und β_{Kugel2} bestimmen den relativen Anteil der Fraktionen. In Mathworks Matlab 6.1 wurde ein Fitprogramm geschrieben mit dem über Gleichung 77 PFG-Daten von nicht flokkulierten und flokkulierten W/O-Emulsionen für gegebene Diffusionszeiten gefittet werden können. Diese Methode bietet im Langzeit-Limit ein Verfahren, den mittleren Tropfen- bzw. Aggregatradius mit zugehöriger Verteilung sowie die jeweiligen Anteile der Verteilungen am Gesamtsignal abzuschätzen. Da diese Gleichung nur für $6\Delta D >> A^2$ exakt ist, sind der Tropfenradius, die Diffusionszeit und der Diffusionskoeffizient die begrenzenden Größen für ihre Gültigkeit.

- **Begrenzte Diffusion in und freie Diffusion außerhalb der Wassertropfen in W/O-Emulsionen: Kugel-Frei-Modell**

Geht man in zweiter Näherung davon aus, dass die Wassermoleküle in den Emulsionen nicht nur innerhalb der Wassertropfen diffundieren, sondern diese auch verlassen bzw. von einem Tropfen in benachbarte Tropfen „springen“ können, dann lässt sich die folgende Gleichung zur Auswertung der im PFG-Experiment gemessenen Intensitätskurven verwenden:

$$E_{obs}\left(\mathbf{q}, A, \sigma, D_{eff}, \alpha_{Kugel.}, \beta_{Frei}\right) = \alpha_{Kugel} \frac{\int_0^\infty A^3 F_{NV}(A)\, E(\mathbf{q}, A, \infty)\, dA}{\int_0^\infty A^3 F_{NV}(A)\, dA} + \beta_{Frei} \exp\left(-4\pi^2 \mathbf{q}^2 D_{eff}\, \Delta\right). \quad (78)$$

Hier repräsentiert der erste Term, analog zu Gleichung 77, die begrenzte Diffusion innerhalb der Wassertropfen, während der zweite Term, in Annäherung an die Beschreibung freier Diffusion (Gl. 55), die Diffusion der Wassermoleküle außerhalb der Tropfen bzw. beim Springen in Abhängigkeit vom effektiven Langzeit-Diffusionskoeffizienten D_{eff} und der Diffusionszeit Δ beschreibt. Der Vorgang des Springens von Tropfen zu Tropfen wird hier, in Anlehnung an den Vorgang des Pore-Hopping, auch als „droplet hopping“ bezeichnet. Im Langzeit-Limit $6\Delta D >> A^2$ lassen sich so, mit Gleichung 78 als Fitgleichung in einem selbstgeschriebenen Fitprogramm in Mathworks Matlab 6.1, die experimentell für verschiedene Diffusionszeiten detektierten Echointensitätskurven der W/O-Emulsionen fitten. Es kann damit der mittlere Radius A der individuellen Tropfen mit seiner Verteilung σ, sowie der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} der Wassermoleküle in den W/O-Emulsionen bestimmt werden. Die Wichtungsfaktoren α_{Kugel} und β_{Frei} der beiden Terme geben Aufschluss über den jeweiligen Anteil an Wassermolekülen, die während der Diffusionszeit in den Tropfen verweilen bzw. diese verlassen.

- **Kombination der Murday-Cotts Gleichung und des Pore-Hopping-Formalismus zur Beschreibung der Diffusion in W/O-Emulsionen: MC-PH-Modell**

Das bereits in Kapitel 2.5.2.2 erläuterte Modell des Pore-Hopping-Formalismus scheint ebenfalls zur Beschreibung der Diffusion von Wassermolekülen in und außerhalb der Wassertropfen von Emulsionen geeignet und wurde schon in der Vergangenheit für die Auswertung von PFG-NMR-Daten von W/O-Emulsionen im q-Raum verwendet[57]. In der Fitgleichung (Gl.76) des PH-Formalismus beschreibt dann der Strukturfaktor als erster Term die Vorgänge innerhalb der Wassertropfen, während der zweite Term dem Sprung(Hopping)-Prozess Rechnung trägt. Der in der Literatur verwendete Strukturfaktor für Porenglas repräsentiert jedoch eine geordnete, monodisperse Struktur. Daher ist es aufgrund der Tatsache, dass die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Emulsionen eine Verteilung von Tropfengrößen aufweisen, notwendig, einen Strukturfaktor zu verwenden, der eine Verteilung

von Tropfenradien berücksichtigt. Dafür wurde die in Kapitel 2.5.1.2 angesprochene erweiterte MC-Gleichung (Gl. 68) verwendet. Sie beschreibt die Vorgänge bei begrenzter Diffusion in kugelförmigen Geometrien und ist mit der Modifizierung für Radienverteilungen ein geeigneter Strukturfaktor für die hier untersuchten Emulsionen. Es wurde daher die auf der MC-Gleichung basierende Fitgleichung (Gl.68) um den Exponentialteil der PH-Gleichung (Gl. 76 eckige Klammern), der den Sprung-Prozess beschreibt, erweitert und es ergibt sich dann formal folgender Ausdruck:

$$E(\mathbf{q},\Delta) = MC_{mod.}\left(\overline{D}_{3.3},\sigma\right) \times PH_{Sprung}\left(b,\xi,D_{eff}\right). \qquad (79)$$

Die Echointensitätskurven können über Gleichung 79 in Abhängigkeit von q für verschiedene Diffusionszeiten gleichzeitig gefittet werden. Die variablen Fitparameter sind dabei für kurze Δ der mittlere volumen-gewichtete Tropfendurchmesser $\overline{D}_{3.3}$ und seine Verteilung σ, sowie für lange Δ der Tropfenabstand b, seine Standardabweichung ξ und der effektive Langzeit-Diffusionskoeffizient D_{eff}.

2.5.3 Interpretation von PFG-Daten im realen Raum (R-Raum)

2.5.3.1 Die Return-to-the-Origin-Wahrscheinlichkeit und die Netzwerk-Dimensionalität

Im Short-Gradient-Pulse-Limit lässt sich, wie in Kapitel 2.4.2.2 gezeigt, die Echoamplitude $E(\mathbf{q},\Delta)$ bei einem PFG-NMR-Experiment als Fourier-Transformation des Produktes aus Propagator der Diffusion[59] und Spindichte darstellen

$$E(\mathbf{q},\Delta) = \iint \exp\left[i2\pi\mathbf{q}\left(\mathbf{r}' - \mathbf{r}\right)\right] P\left(\mathbf{r},\mathbf{r}',\Delta\right)\rho\left(\mathbf{r}\right)d\mathbf{r}\,d\mathbf{r}'. \qquad (80)$$

Hierbei ist $P\left(\mathbf{r},\mathbf{r}',\Delta\right)\rho\left(\mathbf{r}\right)d\mathbf{r}\,d\mathbf{r}'$ die Wahrscheinlichkeit, dass ein diffundierendes Molekül, welches in einem kleinen Volumenelement $d\mathbf{r}$ um $\mathbf{r}$ gestartet ist, nach einer Zeit Δ in einem Volumenelement $d\mathbf{r}'$ um $\mathbf{r}'$ gefunden wird. Integriert man Gleichung 80 über den gesamten q-Raum ergibt sich für den Spezialfall $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$[60]

$$\int E(\mathbf{q},\Delta)d\mathbf{q} = \overline{P}(\Delta) \tag{81A}$$

mit

$$\overline{P}(\Delta) = \int P(\mathbf{r},\mathbf{r},\Delta)\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}\,, \tag{81B}$$

der sogenannten Return-to-the-Origin(RTO)-Wahrscheinlichkeitsdichte, gemittelt über alle möglichen Start- und Endpositionen der Moleküle. Die RTO beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein diffundierendes Molekül in die Nähe seiner Anfangsposition zurückkehrt (oder diese nie verlassen hat). Im Falle eines komplexen Netzwerks, dessen Poren, in denen die Moleküle diffundieren, untereinander verbunden sind, quantifiziert die RTO somit die Verbundenheit des Porenraumes. Der Einfachheit halber wird im folgenden davon ausgegangen, dass diese begrenzenden Geometrien im Mittel isotropisch sind. Die dreidimensionale Integration in Gleichung 81A, die einen Weg zur Erlangung der RTO-Wahrscheinlichkeit anhand von PFG-Daten eröffnet, reduziert sich dann zu einer radialen Integration

$$\overline{P}(\Delta) = 4\pi\int_0^\infty E(q,\Delta)\; q^2 dq\,. \tag{82}$$

Praktisch sind im PFG-Experiment jedoch nur $E(q,\Delta)$ von q-Werten im Bereich von $[0, q_{max}]$ möglich, wobei q_{max} von der technisch erreichbaren Gradientenpulsstärke limitiert wird. Mit der Limitation des Wellenvektors q ist auch die kleinste Distanz l_{min}, die im PFG-Experiment bestimmt werden kann, begrenzt über $l_{min} \propto 1/q_{max}$. Die Wahrscheinlichkeitsdichte $\overline{P}(\Delta, q_{max})$, dass zum Zeitpunkt Δ ein diffundierendes Molekül in einen Bereich mit dem Radius l_{min}, dessen Mittelpunkt die Position des Moleküls zur Zeit $\Delta = 0$ ist, zurückgekehrt ist (oder diesen nicht verlassen hat), ist somit definiert als

$$\overline{P}(\Delta, q_{max}) = 4\pi\int_0^{q_{max}} E(q,\Delta)\; q^2 dq\,. \tag{83}$$

Eine dimensionslose, normierte Größe, welche die relative Erhöhung der RTO-Wahrscheinlichkeit, die bedingt ist durch die begrenzende Umgebung, im Verhältnis zur freien Diffusion beschreibt, lässt sich definieren als[60]

$$\mathcal{R}(\Delta, q_{max}) = \frac{\overline{P}(\Delta, q_{max})}{\overline{P}_0(\Delta, q_{max})} \tag{84}$$

mit

$$\overline{P}_0(\Delta, q_{max}) = 4\pi \int_0^{q_{max}} \exp\left(-D_0 \Delta \frac{q^2}{4\pi^2}\right) q^2 \, dq \, . \tag{85}$$

Diese Definition einer absoluten Return-to-the-Origin-Wahrscheinlichkeit $\mathcal{R}(\Delta)$ kann benutzt werden, um zu quantifizieren, wie begrenzt diffundierende Flüssigkeitsmoleküle im allgemeinen in ihrer Bewegung sind. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül, das sich in einer begrenzenden Geometrie bewegt, in den Bereich um seinen Ursprungsort herum zurückkehrt (oder diesen nie verlassen hat) ist umso größer, je stärker die Diffusion des Moleküls behindert wird. Während $\mathcal{R}(\Delta)$ bei kurzen Diffusionszeiten Informationen über lokale Eigenschaften des Porenraumes, der die Flüssigkeit einschließt, beinhaltet, sind es bei langen Zeiten Informationen über die Verbundenheit des Porenraumes.

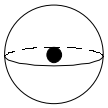
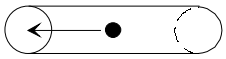
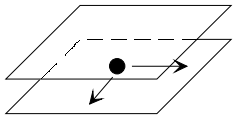
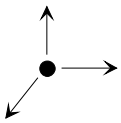
Eine wichtige Eigenschaft der RTO-Wahrscheinlichkeit $\overline{P}(\Delta)$ ist, dass sie eine direkte Bestimmung der reduzierten Dimensionalität des Netzwerks bzw. Porenraumes, in dem sich die diffundierenden Moleküle bewegen, ermöglicht. Für sehr lange Diffusionszeiten $\Delta \to \infty$ gilt die Beziehung[60]

$$\overline{P}(\Delta)_{\Delta\to\infty} \propto \frac{1}{l^{3-d}} \frac{1}{(D_0 \Delta)^{d/2}} \, , \tag{86}$$

in der d die, über die gesamte Probe gemittelte, Dimensionalität des begrenzenden Porenraumes beschreibt. Die Längeneinheit l charakterisiert die Dimensionen, in denen die Diffusion begrenzt ist, und D_0 ist der Diffusionskoeffizienten bei freier Diffusion. Aus den Werten für die Netzwerk-Dimensionalität lassen sich Schlüsse ziehen bezüglich der geometrischen Form der Poren, aus denen der Porenraum besteht. Eine Dimensionalität von null deutet auf ein Netzwerk aus isolierten Poren hin, in denen die Diffusion in alle Richtungen gehindert ist. Ein Wert von eins für die Netzwerk-Dimensionalität lässt auf einen Porenraum aus dünnen Röhren schließen. Hier verläuft die Diffusion in eine Richtung frei und in die anderen beiden gehindert. Liegt die Netzwerk-Dimensionalität bei zwei kann man von platten- oder schichtähnlichen Poren ausgehen, in denen die Diffusion in zwei

Dimensionen frei ist. Bei einer Dimensionalität größer als zwei hat man einen offenen Porenraum vorliegen mit freier Diffusion in alle Richtungen. In Tabelle 4 sind diese Zusammenhänge anschaulich dargestellt.

In der Praxis erhält man bei heterogenen Probensystemen, deren Porenraum nicht gleichförmig aus einer Porengeometrie aufgebaut ist, gebrochene Werte für die Dimensionalität. Beispielsweise lässt eine Netzwerk-Dimensionalität von 1,5 darauf schließen, dass es sowohl Bereiche mit schichtähnlichen Poren als auch Bereiche mit Poren, die eine dünne Röhrenform haben, gibt, und so die gemittelte Dimensionalität über den gesamten Probenbereich einen Wert zwischen 2 und 1 ergibt.

Dimensionalität d	Porenraum	
0	null-dimensionaler Porenraum zusammengesetzt aus isolierten Poren -> Diffusion in keine Richtung frei	
1	ein-dimensionaler Porenraum bestehend aus dünnen Röhren -> Diffusion in eine Richtung frei	
2	zwei-dimensionaler Porenraum aus platten-ähnlichen Poren -> Diffusion in zwei Richtungen frei	
>2	dreidimensionaler, offener Porenraum -> Diffusion in drei Richtungen frei	

Tab.4: Netzwerk-Dimensionalität und die entsprechende geometrische Porenform.

2.5.3.2 Emulsionsspezifische Fit-Modelle im realen Raum

Die Diffusion von Wassermolekülen in den, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, W/O-Emulsionen bedingt besondere Echointensitätskurven, die, wie schon in Kapitel 2.5.2.4 erwähnt, nicht mit bestehenden Auswertemethoden zu deuten sind und somit die Entwicklung anderer Fitgleichungen notwendig machten. Gleiches gilt auch für die, über FT aus den gemessenen Echointensitäten, berechneten Propagatoren der W/O-Emulsionen für deren

Auswertung im realen Raum im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls eine spezielles Fit-Modell entwickelt wurde, das als Lorentz-Gauss-Modell bezeichnet wird und im folgenden Abschnitt behandelt wird.

- **Propagator freier Diffusion außerhalb und begrenzter Diffusion innerhalb der Wassertropfen in W/O-Emulsionen: Lorentz-Gauss-Modell**

Der Kurvenverlauf einer im PFG-Experiment, für den Fall freier Diffusion von Molekülen, detektierten Echointensitätskurve ist gaussförmig (s. Kap.2.4.3, Gl.56). Der daraus über FT berechnete gemittelte Propagator für freie Diffusion, d.h. die Wahrscheinlichkeitsdichte-verteilung in Abhängigkeit von der zurückgelegten Wegstrecke, wird demnach exakt über eine Gaussverteilung beschrieben (vgl. Kap.2.3.2), deren allgemeine Form gegeben ist über[61]

$$y = \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left(-\frac{2x^2}{w^2}\right). \qquad (87)$$

Hierbei sind A und w die Fläche und die Halbwertsbreite der Kurve.

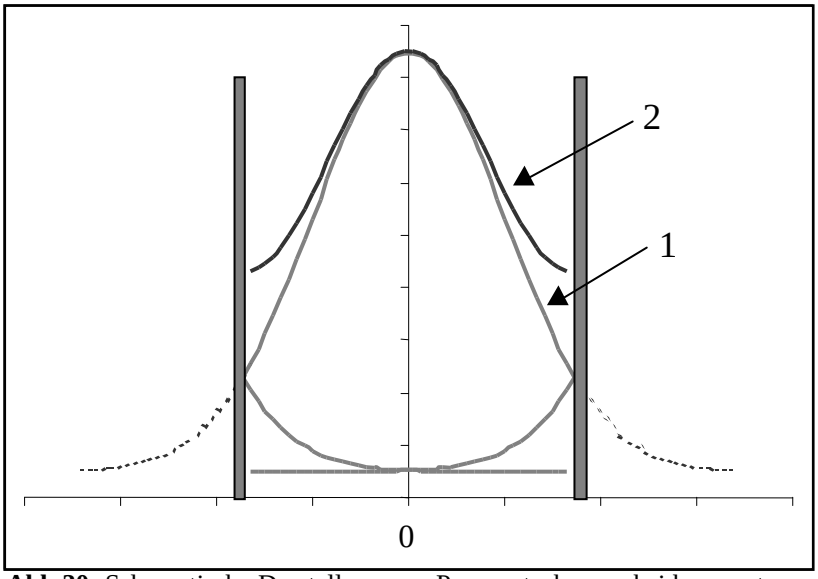


Abb.30: Schematische Darstellung von Propagatorkurven bei begrenzter Diffusion mit Reflektion an den Wänden der begrenzenden Geometrie. Die resultierende Propagatorkurve (2) ergibt sich durch Aufsummierung der nach innen reflektierten Teile der Gaussverteilung für freie Diffusion (1).

Wird die Diffusion von Molekülen durch begrenzende Geometrien, in denen sich die Moleküle bewegen, gehindert, so ist die Diffusion nicht mehr frei und der Kurvenverlauf des

gemittelten Propagators ist dann nicht mehr gaussförmig. Abbildung 30 illustriert den Fall begrenzter Diffusion von Molekülen zwischen zwei reflektierenden Wänden. Dadurch, dass die Moleküle an die Wände stoßen, reflektiert werden und sich in den Raum zurück bewegen, müssen die nach innen gefalteten Ausläufer der Gausskurve für freie Diffusion (Abb.30-1), welche die reflektierten Moleküle repräsentieren, zu selbiger addiert werden[35]. Die resultierende Propagatorkurve für begrenzte Diffusion (Abb.30-2) besitzt daher im Vergleich zur Gausskurve in den Randbereichen einen erhöhten Wert und eine verbreiterte Basis. Solch eine Verteilung ähnelt einer Lorentzkurve und überträgt man den Fall der reflektierenden Wände auf eine abgeschlossenen Kugel, so lässt sich postulieren, dass der gemittelte Propagator, der die Diffusion in einer abgeschlossenen Kugel beschreibt, am besten durch eine Lorentzverteilung repräsentiert wird. Die allgemeine Form einer Lorentzverteilung stellt sich folgendermaßen dar[61]:

$$y = \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4x^2 + w^2}, \tag{88}$$

wobei auch hier A und w die Fläche sowie die Halbwertsbreite der Kurve bezeichnen.

Für den Fall, dass Moleküle in einer Kugel mit permeabler Außenwand diffundieren, existieren sowohl der Zustand der freien Diffusion, wenn Moleküle sich bei kurzen Diffusionszeiten ungehindert im Inneren der Kugel bewegen oder bei langen Diffusionszeiten die Kugel verlassen, als auch die begrenzte Diffusion, wenn Moleküle bei mittleren Diffusionszeiten an der Kugelwand reflektiert werden. Abbildung 31 illustriert die Diffusion von Molekülen in einer Kugel mit permeabler Außenwand, in Abhängigkeit von der Diffusionszeit und die entsprechende Form des gemittelten Propagators. Für kurze Δ, solange die Diffusion der Moleküle innerhalb der Kugel ungehindert ist, wird der Propagator durch eine Gausskurve beschrieben. Mit fortschreitender Diffusionszeit, wenn die Moleküle durch die Grenzen der Kugel in ihrer Diffusion gehindert werden, zeigt der gemittelte Propagator eine lorentzförmige Verteilung. Bei langen Δ tritt, aufgrund der Durchlässigkeit der Kugelwand, zusätzlich Diffusion außerhalb der Kugel auf. Der gemittelte Propagator, der die ungestörte Bewegung der Moleküle außerhalb beschreibt, besitzt wiederum eine Gaussform. Demnach setzt sich der gemittelte „Gesamt-Propagator“ bei entsprechend langen Diffusionszeiten, wenn Diffusion in und außerhalb der Kugel möglich ist, aus der Summe einer Gauss- und einer Lorentzkurve zusammen.

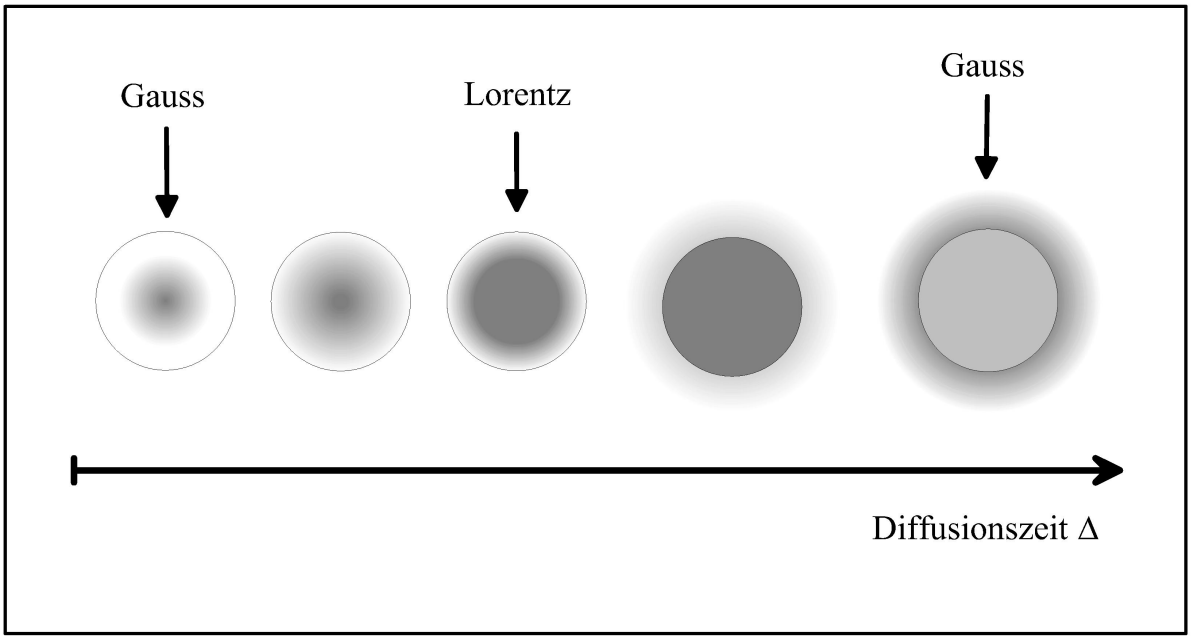


Abb.31: Darstellung der Diffusion von Molekülen in einer Kugel mit permeabler Wand in Abhängigkeit von der Diffusionszeit und der Form des korrespondierenden gemittelten Propagators.

Geht man nun in einer, schon in Kapitel 2.5.2.4 erwähnten, Näherung davon aus, dass in nicht flokkulierten und flokkulierten W/O-Emulsionen die Diffusion der Wassermoleküle sowohl im Inneren der Wassertropfen als auch außerhalb stattfinden kann, so lassen sich die aus den Intensitätskurven der Emulsionen berechneten gemittelten Propagatoren für bestimmte Diffusionszeiten mit einer Kombination aus einer Gauss- und einer Lorentzkurve fitten.

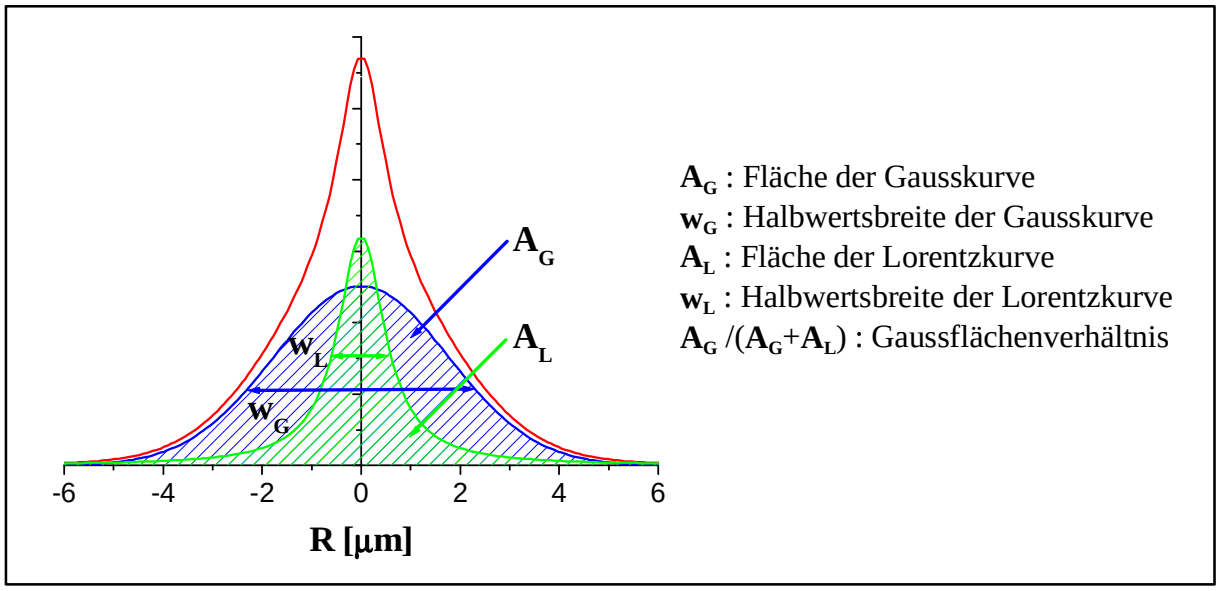


Abb.32: Graphische Darstellung der Fitkurve (rot), der Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung in Abhängigkeit von der zurückgelegten Wegstrecke R, mit der Gausskurve (blau) und der Lorentzkurve (grün). A_G und A_L beschreiben jeweils die Fläche, w_G und w_L jeweils die Halbwertsbreite der Gauss- bzw. der Lorentzkurve. Die Fläche der Gausskurve in Relation zur Gesamtfläche $A_G/(A_G+A_L)$ wird als Gaussflächenverhältnis bezeichnet.

In Abbildung 32 ist eine simulierte Fitkurve, bestehend aus einer Gausskurve, die die Diffusion der Wassermoleküle außerhalb der Tropfen repräsentiert, sowie einer Lorentzkurve, welche die Diffusion in den Tropfen beschreibt, graphisch dargestellt. Die PFG-Messungen an den W/O-Emulsionen wurden für mittlere und lange Diffusionszeiten durchgeführt, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Gausskurve ausschließlich die Diffusion außerhalb der Wassertropfen repräsentiert.
Mathematisch lässt sich die Fitgleichung für den gemittelten Propagator im realen Raum im Falle von W/O-Emulsionen wie folgt formulieren:

$$\overline{P}(R,\Delta) = A_G\, G(w_G, R) + A_L\, L(w_L, R). \tag{89}$$

Hierbei setzt sich der berechnete gemittelte Propagator $\overline{P}(R,\Delta)$ anteilig aus zwei Funktionen zusammen. Zum einen aus der Gausskurve G, die in Abhängigkeit von der zurückgelegten Wegstrecke R über ihre Fläche A_G und ihre Halbwertsbreite w_G bestimmt ist, und zum anderen aus der Lorentzkurve, die sich entsprechend über A_L und w_L definiert. Fittet man die Propagatorkurven der W/O-Emulsionen mit Gleichung 89, so lassen sich Aussagen über die im Mittel, in Abhängigkeit von der Diffusionszeit, zurückgelegte Wegstrecke treffen. Und zwar jeweils für die Wassermoleküle, die sich nur innerhalb der Tropfen aufhalten (Lorentzanteil), als auch für die Moleküle, welche aus den Tropfen heraus diffundieren bzw. in einen anderen Tropfen springen (Gaussanteil). Zudem lässt über das mathematische Verhältnis der Halbwertsbreite der Gaussverteilung zum Diffusionskoeffizienten

$$w_G = 2\sqrt{2D\Delta}\,, \tag{90}$$

das sich aus direktem Vergleich der Gleichungen 27 und 87 ergibt, der effektive Diffusionskoeffizient der Bewegung außerhalb der Tropfen ermitteln. Betrachtet man das Gaussflächenverhältnis $A_G/(A_G+A_L)$, das Verhältnis des Anteils der Gaussfläche an der Gesamtfläche, so erhält man Informationen über die relative Anzahl von Molekülen, die bei ihrer Diffusion die Tropfen verlassen bzw. springen, eine Austritts- oder Sprungrate. Trägt man das Gaussflächenverhältnis gegen die Diffusionszeit auf, so erhält man außerdem über die Steigung der Kurve im Vergleich der W/O-Emulsionen untereinander ein relatives Maß dafür wie einfach (oder schwer) es für die Wassermoleküle ist die Tropfen zu verlassen.

Insgesamt kann somit die im Mittel zurückgelegte Wegstrecke, eine Austritts- bzw. Sprungrate und die effektive Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt werden.
In der Praxis wurde so verfahren, dass die Halbwertsbreite der Lorentzkurve w_L nur so lange als freier Parameter gefittet wurde, wie sich die zu fittende Propagatorkurve alleinig über eine Lorentzkurve bestmöglich beschreiben ließ. Ab der Diffusionszeit, bei der eine Kombination aus Lorentz- und Gaussfunktion die bessere Anpassung für die Kurve lieferte, wurde der Wert für w_L für den Fit der Propagatorkurve der folgenden Diffusionszeit übernommen und im Fitprozess fixiert.

2.5.4 Kombination von PFG- und Relaxations-NMR-Spektroskopie

Führt man T_2-(Spin-Spin)-Relaxations-NMR-Messungen (s. Kap.2.2.2) an einer Flüssigkeit durch, die in einer Pore eingeschlossen ist, so setzt sich die ermittelte Relaxationsrate aus einer Linearkombination zweier Relaxationsraten zusammen. Diese sind die Relaxationsrate der Hauptmenge an Flüssigkeitsmolekülen („bulk“) im Poreninneren und die Relaxationsrate der Moleküle an der Porenoberfläche. Es wird angenommen, dass Flüssigkeitsmoleküle, die sich in einem Bereich nahe der Porenoberfläche befinden, eine, im Vergleich zu Molekülen in der „bulk“-Flüssigkeit, gesteigerte Relaxationsrate besitzen. Dieser Effekt ist bedingt durch die viel stärkere Oberflächeninteraktion zwischen Porengrenzen und Flüssigkeitsmolekülen verglichen mit den Interaktionen der Flüssigkeitsmoleküle untereinander[62]. Die Interaktion im oberflächennahen Bereich der Pore wird durch die Oberflächenrelaxation $\rho_{surf.}$ beschrieben. Sie wird zur Vereinfachung als über das Probenvolumen konstant angesehen und ist definiert über

$$\rho_{surf.} \equiv \frac{\eta}{T_{2s}} . \qquad (91)$$

T_{2s} ist die Relaxationszeit der Flüssigkeitsmoleküle im oberflächennahen Bereich der Pore und η ist die Schichtdicke dieses Bereiches. Im High-Diffusivity-Limit (*fast exchange*)[63], wenn der räumliche Austausch über Diffusionsprozesse zwischen den „bulk“-Flüssigkeitsmolekülen im Poreninneren und den Flüssigkeitsmolekülen an der Oberfläche sehr schnell erfolgen kann, gilt[64]

$$\frac{\rho_{surf.} A}{D_0} << 1, \tag{92}$$

wobei A der Porenradius und D_0 der Diffusionskoeffizient der Flüssigkeit für freie Diffusion ist. In diesem Fall ist die im NMR-Experiment gemessene Gesamt-Relaxationsrate der Flüssigkeit das gewichtete Mittel aus der „bulk"-Relaxationsrate und der Oberflächen-relaxationsrate. Der Wichtungsfaktor ist das Poren-Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis S/V, das physikalische Informationen über die Struktur beinhaltet. Für die Relaxationszeit T_2 einer Flüssigkeit, die in einer Pore eingeschlossen ist, gilt demnach[65]

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2b}} + \frac{\eta}{T_{2s}} \frac{S}{V} = \frac{1}{T_{2b}} + \frac{1}{\tau_2}. \tag{93}$$

Hierbei ist T_{2b} die Relaxationszeit in der „bulk"-Flüssigkeitsphase und τ_2 die sog. charakteristische Relaxationszeit, die den Relaxationseffekt der „bulk"-Phase nicht beinhaltet. Die von Porenstruktur und Oberflächenrelaxation abhängige charakteristische Relaxationszeit τ_2 ist im High-Diffusivity-Limit direkt proportional zum Poren-Volumen-zu-Oberflächen-Verhältnis[66]:

$$\frac{V}{S} \frac{1}{\rho_{surf.}} = \tau_2. \tag{94}$$

Führt man T_2-Relaxations-Messungen an einer Flüssigkeit durch, die sich in einem porösen System, bestehend aus einer Kollektion verschiedener Poren, befindet, indem sie auch zwischen den Poren diffundieren kann, so erhält man, im Gegensatz zur einzelnen Pore, keine einzelne T_2-Zeit, sondern einen multiexponentiellen Abfall der Signalintensität. Dies ist bedingt dadurch, dass die Flüssigkeit in Poren unterschiedlicher Größe mit unterschiedlichen Raten relaxiert. Der gemessene Magnetisierungsabfall M(t) ist dann gegeben über[67]

$$M(t) = \int_0^\infty P(T_2) \exp\left[-\frac{t}{T_2}\right] dT \tag{95}$$

und beinhaltet die Verteilung der Relaxationszeiten $P(T_2)$, die über eine inverse Laplace-Transformation[68] von M(t) berechnet werden kann. Aus dieser Verteilung lässt sich, bei

Kenntnis der Relaxationszeit der freien Flüssigkeit T_{2b}, über Gleichung 93 eine Verteilung der charakteristischen Relaxationszeit $P(\tau_2)$ errechnen. Wird zudem anhand von PFG-Experimenten das über das gesamte poröse System gemittelte Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der Poren bestimmt, ermöglicht dies in Verbindung mit der gemittelten τ_2 unter Verwendung von Gleichung 94, die Berechnung der Oberflächenrelaxation $\rho_{Surf.}$. Damit ist dann über Gleichung 94 die Umwandlung von $P(\tau_2)$ in eine Verteilung des Volumen-zu-Oberflächen-Verhältnisses P(V/S) möglich. P(V/S) steht in direkter Relation zur Größe der Poren im untersuchten System und es lassen sich anhand der Intensitäten der Verteilung Aussagen über die jeweiligen Anteile kleinerer oder größerer Poren am Gesamt-Porensystem machen.