

6. Messungen in niedrigen (nT) Feldstärken mit SQUIDs

Die durch die Hyperpolarisation des Kernspins entstehende makroskopische Magnetisierung, kann, im Gegensatz zu einem NMR-Experiment, auch direkt nachgewiesen werden. So wurde bereits 1969 mit Hilfe eines auf dem HANLE-Effekt des Grundzustandes beruhenden Rb-Polarimeters das durch hyperpolarisiertes ^3He -Gas erzeugte Magnetfeld in einer magnetisch geschirmten Umgebung mit einer Auflösung von 100 fT gemessen [CT69]. Im Erdmagnetfeld wurde bereits die Spin-Präzession von hyperpolarisiertem ^3He -Gas mittels eines Einkanal-dc-SQUID-Gradiometers zweiter Ordnung gemessen [Gud91], allerdings wegen magnetischer Störungen der Umgebung mit relativ geringen Signal-Rausch-Verhältnis. Es wurde kürzlich über eine NMR-Bildgebung von hyperpolarisiertem ^{129}Xe und ^3He bei 4,2K unter Verwendung eines SQUIDs berichtet [Aug98, Sch99]. Hierbei diente der SQUID lediglich als rauscharmer Vorverstärker bei den relativ niedrigen Larmor-Frequenzen im 10kHz Bereich.

6.1. Messung der freien Spin-Präzession

An der PTB Berlin werden im Fachlaboratorium 8.21 SQUIDs für biomagnetische Untersuchungen verwendet. Wegen der Verfügbarkeit dieser hochsensitiven Messtechnik war es naheliegend diese SQUIDs für Messungen am hyperpolarisierten ^{129}Xe einzusetzen. Nach anfänglichen erfolglosen Vorexperimenten, gelang es schließlich, die freie Spin-Präzession von hyperpolarisiertem ^{129}Xe -Gas bei Raumtemperatur in sehr niedrigen Magnetfeldern zu detektieren und Studien zur Relaxation verursacht durch die begrenzte Diffusion der ^{129}Xe -Atome in Gegenwart von Magnetfeld-Gradienten durchzuführen. Hierfür standen eine magnetisch geschirmte Kabine (BMSR [Ern82], mit den Innenraum-Abmessungen $2,2 \times 2,2 \times 2,3 \text{ m}^3$ und einem Schirmfaktor ≥ 10000) mit Restfeldern im nT Bereich und unterschiedliche SQUID-Messsysteme zur Verfügung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum einen ein in vertikaler Richtung (z_L -Richtung) empfindliches Einkanal-Gradiometer mit zwei Tieftemperatur (*low* T_c) dc-SQUIDs (Pegel des weißen Rauschens $\sqrt{S_B} = 4,5 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$, Abtastrate 50 Hz) [Mat99] und zum anderen ein 37-Kanal dc-SQUID-Magnetometer (Anordnung der 37 *low*- T_c SQUIDs in der $x_L - y_L$ -Ebenen, $\sqrt{S_B} = 8 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$, typische Abtastrate 250 Hz) [Dru91] eingesetzt. In Abb. 6.1 ist schematisch der verwendete Aufbau in der geschirmten Kabine gezeigt.

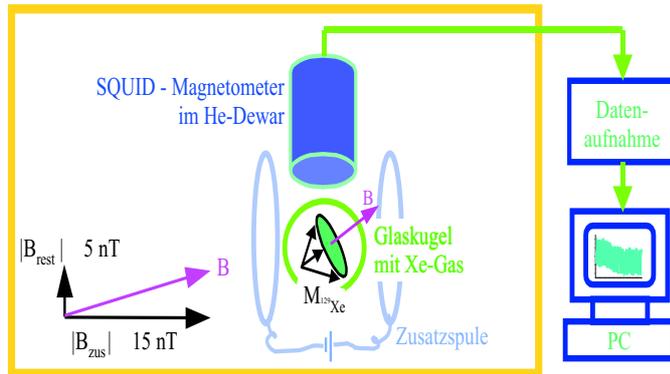


Abbildung 6.1.:

Schema der Aufbauten in der magnetisch geschirmten Kabine. Durch eine Spule (HELMHOLTZ-Konfiguration) konnte das magnetische Restfeld \vec{B}_{rest} durch ein Zusatzfeld \vec{B}_{zus} sowohl in Richtung als auch bez. des Betrags nach variiert werden. Die Magnetisierung des hyperpolarisierten ^{129}Xe -Gases \vec{M}_{Xe} präzediert nach Auslenkung um das Gesamtfeld \vec{B} und erzeugt in den im He-Dewar liegenden SQUIDS einen veränderlichen magnetischen Fluss.

6.1.1. Abschätzung des zu erwartenden Signals

Um abzuschätzen, ob die freie Spin-Präzession mit Hilfe von SQUIDS unter den hier gegebenen experimentellen Bedingungen beobachtet werden kann, wurde das von hyperpolarisiertem ^{129}Xe -Gas erzeugte Magnetfeld am Ort der SQUIDS berechnet. Unter der Annahme, dass das magnetische Restfeld in der Kabine waagrecht liegt und die ^{129}Xe -Magnetisierung vollständig in die Senkrechte gedreht werden konnte ($\alpha = 90^\circ$ -Auslenkung), wird durch die Präzession der ^{129}Xe -Magnetisierung die maximale Magnetfeldänderung am Ort der SQUIDS hervorgerufen. Da das Feld einer homogen magnetisierten Kugel im Außenraum dem eines magnetischen Dipols im Zentrum der Kugel entspricht, kann das Magnetfeld des hyperpolarisierten ^{129}Xe -Gases in einer Glaskugel im Abstand $r = 3,5\text{ cm}$ (Kugelradius + Abstand SQUID-Dewarboden) aus

$$B_{||} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2\mu_{^{129}\text{Xe}}}{r^3} P_{Xe} N_{^{129}\text{Xe}} \quad (6.1)$$

berechnet werden. Bei einem Partialdruck des nat. Xe-Gases von 200 mbar ($\Rightarrow N_{^{129}\text{Xe}} \approx 8 \times 10^{19}$) und einer ^{129}Xe -Polarisation von $P_{Xe} = 10\%$ erhält man für die magnetische Induktion am Ort der SQUIDS $B_{||} \approx 0,15\text{ nT}$. Dies liegt um etwa drei Größenordnungen über der Nachweisempfindlichkeit der zur Verfügung stehenden SQUIDS. Demnach sollte die Spin-Präzession auch dann nachweisbar sein, wenn die Auslenkung $\alpha < 90^\circ$ und das Restfeld nicht in der Horizontalen liegt.

6.1.2. Erzeugung von freier Spinpräzession durch nicht-adiabatische Prozesse

Zu Beginn dieser Studien war nicht klar, welche Verluste an ^{129}Xe -Polarisation auftreten, wenn die mit hyperpolarisiertem Xe-Gas gefüllte Glaskugel von der Pumpapparatur in die etwa 100 m entfernte, in einem anderen Gebäude sich befindende, geschirmte Kabine transferiert wird. Nach anfänglichen Versuchen mit einer Batterie-betriebenen Spule, die ein Haltefeld von ca. 1 mT erzeugte, zeigte sich, dass das Erdmagnetfeld als Haltefeld ausreichend ist und Polarisationsverluste von weniger als 10 % auf dem Weg zur abgeschirmten Kabine auftreten. Demnach wurden die Glaskugeln und später auch der Tedlar-Beutel mit dem hyperpolarisierten Xe-Gas für alle hier gezeigten Messungen ohne weitere Vorkehrung bezüglich eines Haltefeldes in die magnetisch geschirmte Kabine getragen.

Da die T_1 - und T_2 -Relaxationszeiten des hyperpolarisierten Xe-Gases in den sehr niedrigen Ma-

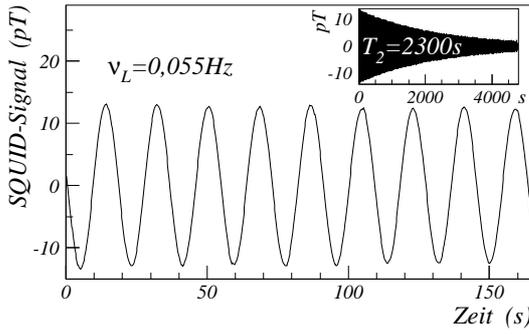


Abbildung 6.2.:

Freie Spinpräzession ($v_L = 0,055\text{ Hz}$) und transversale Relaxation ($T_2 = 2300\text{ s}$) der ^{129}Xe Magnetisierung in der magnetisch geschirmten Kabine. Das mittlere Restmagnetfeld ergibt sich demnach zu $B_0 = 4,67\text{ nT}$.

netzfeldern, wie sie im Inneren der magnetisch geschirmten Kabine vorherrschen, nicht bekannt waren, wurden anfangs schnell abklingende Signale in den ersten Millisekunden der Datenaufzeichnung gesucht. Aus Messungen, wie in Abb. 6.2 gezeigt, wurde schließlich ersichtlich, dass durch das Eintreten in die Kabine eine Präzession der ^{129}Xe -Magnetisierung angeregt wird und die T_2 -Relaxationszeit meist im Bereich mehrerer 1000 s liegt. Untersuchungen der Druckabhängigkeit der T_2 -Relaxationszeit werden im folgenden Kapitel näher beschrieben. Hier soll zunächst erklärt werden, wie die Spin-Präzession beim Eintreten in die magnetisch geschirmte Kabine angeregt wird. Dies ist auch zum Verständnis der Polarisationsverluste, verursacht durch das Strömen von hyperpolarisiertem Gas in Magnetfeld-Gradienten, wichtig.

Die Magnetisierung \vec{M} , welche z.B. durch hyperpolarisiertes Gas verursacht wird, kann nach dem adiabatischen Theorem einem sich zeitlich ändernden Magnetfeld

$$\frac{d\vec{B}(t)}{dt} = \vec{\Omega}(t) \times \vec{B}(t) + \Omega_1(t) \vec{B}(t), \quad (6.2)$$

solange folgen, wie der Betrag der Winkelgeschwindigkeit $\vec{\Omega}(t)$, mit der sich die Richtung des Magnetfeldes ändert, wesentlich kleiner als der Betrag der LARMOR-Frequenz $\vec{\omega}_L = -\gamma\vec{B}$ ist

$$|\vec{\Omega}(t)| \ll |\gamma\vec{B}|. \quad (6.3)$$

Dies bedeutet, dass die einzelnen magnetischen Momente $^{129}\vec{\mu}$ die Richtungsänderung des Magnetfeldes nicht spüren und stetig um die Achse des äußeren Magnetfeldes mit der LARMOR-Frequenz präzedieren. Ist jedoch $\vec{\Omega}(t)$ von der gleichen Größenordnung wie $\vec{\omega}_L$, so können die magnetischen Momente nicht mehr vollständig um die Achse des äußeren Feldes präzedieren, bevor sich diese merklich in ihrer Richtung geändert hat. Dies führt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu ZEEMAN-Übergängen und somit zu einem Polarisationsverlust. Makroskopisch wird die Magnetisierung \vec{M} von der Magnetfeld-Achse weg um den Winkel α ausgelenkt (siehe auch Abb. 6.3). Dies entspricht dem Verhalten von \vec{M} beim Einstrahlen eines \vec{B}_1 -HF-Pulses. Die experimentell nachweisbare, präzedierende Quermagnetisierung \vec{M}_\perp relaxiert mit der Zeitkonstante T_2 (siehe Abb. 6.2).

Im Erdmagnetfeld von $B_{erd} \approx 50\mu\text{T}$ präzedieren die ^{129}Xe -Kernspins mit der LARMOR-Frequenz $v_L \approx 590\text{ Hz}$ um das Magnetfeld, dessen Stärke und Richtung durch Gebäude kaum beeinflusst wird. Daraus wird ersichtlich, dass das Erdfeld als Haltefeld durchaus genügt, solange kein resonantes magnetisches Wechselfeld mit FOURIER-Komponenten bei der LARMOR-Frequenz Zeeman-Übergänge erzeugt. Ganz andere Verhältnisse liegen jedoch im Eingangsbereich der magnetisch geschirmten Ka-

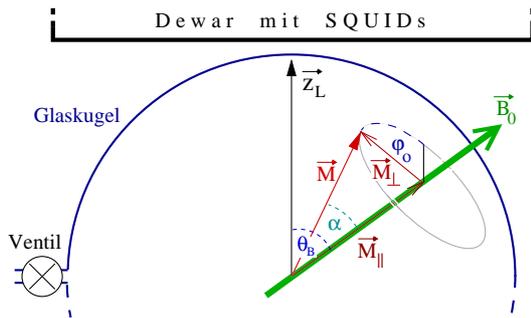


Abbildung 6.3.:

Lage der Vektoren des präzedierenden magnetischen Momentes \vec{M} , erzeugt durch das hyperpolarisierte Xe-Gas in der Glaskugel.

bine vor. Innerhalb des Eingangstunnels der Kabine fällt das Erdmagnetfeld innerhalb von etwa 20 cm auf einen mit einer einfachen HALL-Sonde nicht mehr messbaren Wert ab. Ebenso ändert das Restmagnetfeld seine Richtung gegenüber dem Erdmagnetfeld, da nun Restremanenzen der Kabinenwände dieses Feld erzeugen. Es ist ohne Weiteres möglich, den Bereich der starken Magnetfeldänderung, in dem die LARMOR-Frequenz unter 1 Hz abfällt, innerhalb einer Sekunde zu durchschreiten. Unter diesen Bedingungen kann das Spin-System der Richtungsänderung des Magnetfeldes nicht mehr adiabatisch folgen, so dass die Magnetisierung aus der Richtung des örtlichen Restfeldes ausgelenkt wird. Das schnelle Eintreten in die Kabine war die zuverlässigste Methode, große Präzessionssignale von hyperpolarisiertem ^{129}Xe zu erzielen. Eine andere Möglichkeit bestand darin, durch langsames Eintreten in die Kabine diabatische Verluste zu vermeiden und danach durch Einschalten eines Zusatzfeldes (siehe Abb. 6.1) eine schnelle Richtungsänderung des Gesamtfeldes zu erzeugen. Dieses Verfahren erwies sich als weniger zuverlässig.

Die in diesem Abschnitt diskutierten nicht-adiabatischen Prozesse erklären auch die großen Polarisationsverluste, die beim Ausfrieren von hyperpolarisiertem Xe-Gas unter Verwendung der Apparatur zum zyklischen Pumpen beobachtet wurden. Bei der Expansion des polarisierten Xe-Gases in das evakuierte Ausfriergefäß, welches sich in einem zusätzlichen Magnetfeld befand, strömte das Gas mit hoher Geschwindigkeit durch starke Magnetfeld-Gradienten.

6.2. Relaxation der freien Spinpräzession von ^{129}Xe

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass die wesentliche Ursache für die T_2 -Relaxation der ^{129}Xe -Magnetisierung bei den niedrigen Magnetfeldern innerhalb der geschirmten Kabine die Diffusion der Xe-Atome in Gegenwart von magnetischen Feldinhomogenitäten innerhalb des Kugelvolumens ist. Bevor darauf näher eingegangen wird, sollen hier noch zwei weitere Relaxationsmechanismen angesprochen werden.

Eine, bei derartigen Versuchen nie außer Acht zu lassende Tatsache, ist der Polarisationsverlust durch Relaxation an den Wandoberflächen (vgl. Kap. 3.1.3). Da die hier verwendeten Glaskugeln keinerlei Oberflächenbeschichtung hatten, musste vermutet werden, dass die Depolarisation aufgrund von Wandstößen sehr stark ist. Wie schon bei den Bestimmungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit von hyperpolarisiertem Xe-Gas im 3-T Tomographen (siehe Abb. 5.8), zeigte sich auch bei den Messungen in der magnetisch geschirmten Kabine, dass sich die Glaskugeln in ihren Depolarisationseigenschaften sehr unterschieden. So war es nur mit Kugel 1 möglich, T_2 -Relaxationszeiten > 2000 s zu erzielen. Wie aus den im Folgenden gezeigten Messungen hervorgeht, würde unter der Annahme der Wandrelaxation als alleinigem Relaxationsmechanismus einer transversale Relaxationszeit $T_2 > 15000$ s erwartet.

Der dritte Mechanismus, welcher Polarisationsverluste erzeugen kann, ist die durch binäre Atomstöße verursachte Dephasierung der Kernspins. In [Hun63] wurde die Druckabhängigkeit der Spingitter-Relaxation T_1 von ^{129}Xe -Gas bei 25°C bis zu Atomdichten von 300 amagat untersucht. Die T_1 -Zeit ist umgekehrt proportional zur Dichte, d.h. $T_1 = 55,6 \frac{h}{\rho}$, mit ρ in amagat. Die Relaxation kommt durch die während des Stoßes zweier Xe-Atome sich ändernde Spinrotationswechselwirkung mit der durch VAN DER WAALS-Kräfte geänderten Elektronenverteilung zu Stande. Da sich die transversale Relaxationszeit T_2 aufgrund von Atomstößen kaum um Größenordnungen von der longitudinalen Relaxationszeit T_1 unterscheiden sollte, kann also bei Drücken von wenigen 100 mbar, entsprechend wenigen zehntel amagat, dieser Effekt bei den hier gezeigten Messungen vernachlässigt werden.

6.2.1. Spinrelaxation durch begrenzte Diffusion in Gradientenfeldern

Die Diffusion der hyperpolarisierten Edelgas-Atome in magnetischen Gradientenfeldern wurde schon bald als wesentliche Ursache für beobachtete Polarisationsverluste erkannt. So wurde in [Gam65] und [Sch65] für die longitudinale Relaxationsrate die Abhängigkeit von transversalen Magnetfeldgradienten $|\vec{\nabla}B_x|$ und $|\vec{\nabla}B_y|$ senkrecht zur B_0 -Feld-Achse angegeben

$$\frac{1}{T_1} = D \frac{|\vec{\nabla}B_x|^2 + |\vec{\nabla}B_y|^2}{B_0^2} \frac{1}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2}, \quad (6.4)$$

wobei die Diffusionskonstante $D = \frac{D_0 p_0}{p}$ umgekehrt proportional zum Druck ist (D_0 ist die Diffusionskonstante bei Normaldruck $p_0 = 1013$ mbar). Das Zeitintervall τ_c zwischen zwei Gasatom-Stößen berechnet sich mittels der mittleren freien Weglänge $\lambda = \frac{3D}{v}$ und der mittleren Teilchengeschwindigkeit $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ eines Atoms der Masse m zu $\tau_c = \frac{\lambda}{\bar{v}} = \frac{3\pi D m}{8kT}$. Zwischen zwei Stößen ändert sich die Richtung des lokalen Magnetfeldes um $\Delta\theta = \frac{|\vec{\nabla}B_\perp|}{B_0} \lambda$, die Rate mit der sich die Magnetfeld-Richtung ändert, ist $|\vec{\Omega}| = \frac{\Delta\theta}{\tau_c} = \frac{|\vec{\nabla}B_\perp|}{B_0} \bar{v}$. Die longitudinale Relaxationsrate $\frac{1}{T_1}$ berechnet sich nach der Relaxationstheorie [Sli92] zu $\frac{1}{T_1} = |\vec{\Omega}|^2 \tau_c \approx D \frac{|\vec{\nabla}B_\perp|^2}{B_0^2}$. Der Faktor $(1 + \omega_L^2 \tau_c^2)^{-1}$ berücksichtigt in üblicher Weise die Frequenzabhängigkeit des stochastischen Prozesses.

Auch für die NMR wurde erkannt, dass die Diffusion der Kernspins in einem Gradientenfeld eine nicht refokussierbare Dispersion der Kernspins in der transversalen Ebene verursacht, da die Diffusion einen stochastischen Effekt darstellt, der auch durch Spin-Echo-Experimente nicht rückgängig gemacht werden kann (im Gegensatz zu Feldinhomogenitäten bei ruhenden Spins). So wurden in [Neu74] Spin-Echo-Signale für diffundierende Spins in begrenzten Volumina berechnet. Für ein Gradientenfeld in z -Richtung $|\vec{\nabla}B_z|$ ergab sich für eine begrenzte Diffusion in einer Kugel mit Radius R die transversale Relaxationsrate zu

$$\frac{1}{T_2} = \frac{8}{175} \frac{R^4 \gamma^2 |\vec{\nabla}B_z|^2}{D}. \quad (6.5)$$

Tatsächlich aber sind beide Gleichungen nur gültig für Drücke, bei denen die Zeit $\tau_L = \omega_L^{-1} = \frac{T_L}{2\pi}$ wesentlich kleiner ist als die charakteristische Diffusionszeit $\tau_D = \frac{R^2}{D}$, in der ein Atom im Mittel die

Zelle abtastet, wie dies [Cat88a] gezeigt hat. Cates et al. haben eine quantenmechanische Störungsrechnung für die Spindichte-Matrix ρ bis zur 2. Ordnung durchgeführt. Die Inhomogenität des Magnetfeldes

$$\vec{B}_1(\vec{r}) = \vec{B}(\vec{r}) - \vec{B}_0 \quad (6.6)$$

innerhalb des Zellvolumens V mit dem mittleren Magnetfeld $\vec{B}_0 = \frac{1}{V} \int \vec{B}(\vec{r}) dV$ erzeugt die Störung $H^{(1)} = \hbar\gamma\vec{B}_1(\vec{r})\vec{I} = \hbar\vec{\omega}_1\vec{I}$. Der Hamilton-Operator H setzt sich aus dem ungestörten Anteil $H^{(0)} = \hbar\vec{\omega}_L\vec{I}$ und dem Störanteil zusammen ($H = H^{(0)} + H^{(1)}$). Für die Bewegungsgleichung der Spindichte-Matrix, die um den Diffusionsterm erweitert ist, erhalten Cates et al.

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho] + D\nabla^2\rho. \quad (6.7)$$

Durch Lösung der Differentialgleichung unter der Annahme einer Randbedingung 2. Art auf der Kugeloberfläche wird die Spindichte als Funktion des Ortes und der Zeit erhalten. In dieser Weise ergibt sich für die transversale Relaxationsrate der Magnetisierung der Ausdruck

$$\frac{1}{T_2} = \frac{8}{175} \frac{R^4\gamma^2}{D} \frac{|\vec{\nabla}B_{1z}|^2}{B_0^2} + D \frac{|\vec{\nabla}B_{1x}|^2 + |\vec{\nabla}B_{1y}|^2}{B_0^2} \times \sum_n \frac{1}{[x_{1n}^2 - 2] [1 + x_{1n}^4 (\omega_L R^2/D)^{-2}]}. \quad (6.8)$$

Der erste Term entspricht dem Ausdruck in Gl. 6.5, der den säkularen Anteil darstellt und direkt proportional zum Druck p ($Dp = D_0 p_0$) ist. Der zweite Term entspricht dem Lebensdauer-Anteil (nicht-säkulare Anteil d.h. $1/2T_1$) und ist bis auf die Summe und den Faktor $(1 + \omega_L^2 \tau_c^2)^{-1}$, der unter den hier beschriebenen Bedingungen gleich 1 gesetzt werden kann, identisch mit Gl. 6.4. Die Summe läuft über alle Nullstellen x_{1n} ($n = 1, 2, 3, \dots$) der Ableitung $\frac{dj_1(x)}{dx} = 0$ der sphärischen Besselfunktion $j_1(x)$. Gl. 6.8 erlaubt es $1/T_2$ in einem weiten Druckbereich zu berechnen. Der Gültigkeitsbereich, der an der oberen Grenze durch die störungstheoretische Behandlung und an der unteren Grenze durch die Verwendung der Diffusionstheorie bedingt ist, wird zu

$$\frac{R\omega_L}{\bar{v}} \ll \frac{p}{p^*} = \frac{\tau_D}{\tau_L} = \frac{\omega_L R^2}{D} \ll \frac{\omega_L}{\omega_\perp} \quad (6.9)$$

angegeben, wobei $p^* = \frac{D_0 p_0}{\omega_L R^2}$ als charakteristischer Druck bezeichnet wird und

$\omega_\perp = \gamma R \sqrt{|\vec{\nabla}B_{1x}|^2 + |\vec{\nabla}B_{1y}|^2}$ die der transversalen Feldinhomogenität zuzurechnende mittlere LARMOR-Frequenz ist.

Unterscheidet man nun die beiden Fälle $\frac{\tau_D}{\tau_L} \gg 1$, so muss besonders das Verhalten des zweiten Summanden in Gl. 6.8 beachtet werden. Im Bereich niedriger Drücke und kleiner B_0 -Felder, also $\frac{\tau_D}{\tau_L} \ll 1$, kann in der rechten Klammer der Summe die 1 vernachlässigt werden, die Summe über n direkt ausgeführt werden und man erhält

$$\frac{1}{T_2} = \frac{4R^4\gamma^2}{175D} \left(2|\vec{\nabla}B_{1z}|^2 + |\vec{\nabla}B_{1x}|^2 + |\vec{\nabla}B_{1y}|^2 \right). \quad (6.10)$$

In diesem Druckbereich ist $1/T_2$ proportional zum Druck p . Da $\frac{\tau_D}{\tau_L} \ll 1$ tastet ein Xe-Atom während

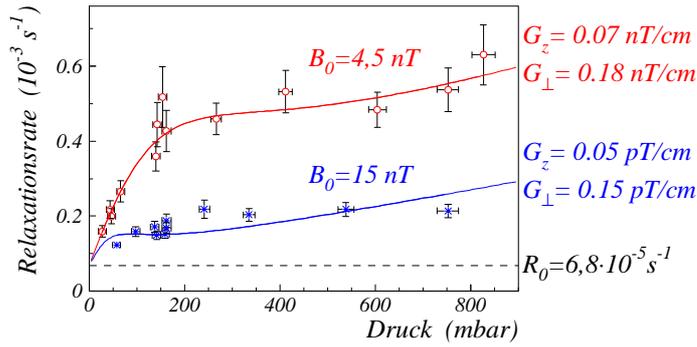


Abbildung 6.4.:

Druckabhängigkeit der $1/T_2$ Relaxationsrate von hyperpolarisiertem Xe-Gas bei sehr niedrigen Magnetfeldern. Die Werte der Gradienten G_z und G_\perp ergeben sich aus der Anpassung (durchgezogene Linien) von Gl. 6.8, addiert mit einer konstanten Untergrundrate R_0 .

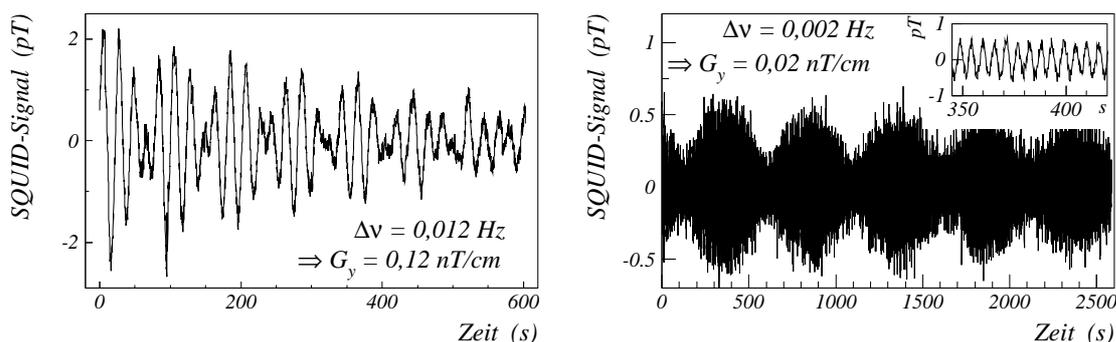
der Zeit τ_L das gesamte Volumen der Kugel ab, so dass die Feldinhomogenitäten ausgemittelt werden. Hier liegt aufgrund der begrenzten Diffusion der Fall des *motional narrowing* vor.

Im Bereich hoher Drücke und großer B_0 -Felder, also $\frac{\tau_D}{\tau_L} \gg 1$, kann in Gl. 6.8 unter Vernachlässigung der zweiten Klammer die Summe direkt ausgeführt werden, die den Wert $\sum_n (x_{1n}^2 - 2)^{-1} = \frac{1}{2}$ ergibt. In diesem Falle ist der zweite Summand von Gl. 6.8 umgekehrt proportional zu p und kann bei genügend hohen Drücken vernachlässigt werden, so dass Gl. 6.5 resultiert. Im Übergangsbereich, der nach [Cat88b] bei $\frac{\tau_D}{\tau_L} \approx 4$ stattfindet, können sich die Druckabhängigkeit des ersten Terms ($\propto p$) und die des zweiten Terms ($\propto 1/p$) von Gl. 6.8 aufheben, so dass für die Relaxationsrate T_2 ein Plateau zwischen dem linearen Anstieg im *motional-narrowing*-Bereich und dem ebenfalls linearen Anstieg im Bereich der säkularen Verbreiterung entsteht.

6.2.2. Messungen der Druckabhängigkeit der T_2 -Relaxationsrate

Aufgrund des niedrigen Restfeldes von $\approx 4,5\text{ nT}$ in der magnetisch geschirmten Kabine (siehe Messung in Abb. 6.2) ergibt sich der Druck des Übergangsbereiches für Gl. 6.8 zu $p = 190\text{ mbar}$ und es war möglich, das Verhalten der Relaxationsrate $1/T_2$ im Bereich des *motional narrowing* (niedrige Drücke) zu vermessen (siehe Abb. 6.4). Zur Variation der Drücke in der Glaskugel wurde entweder hyperpolarisiertes Gas in eine andere evakuierte Kugel expandiert, um somit Drücke $< 180\text{ mbar}$ zu erzeugen, oder aus dem Gas-Vorratsbehälter der zyklisch betriebenen Pumpapparatur unpolarisiertes Gas zusätzlich in die Glaskugel eingelassen. Somit konnte ein Druckbereich von $30\text{ mbar} \leq p \leq 850\text{ mbar}$ abgedeckt werden. Aus den Messungen im Restfeld $B_0 \approx 4,5\text{ nT}$ ergibt sich bis etwa 100 mbar ein linearer Anstieg der Relaxationsrate mit dem Druck, bevor eine Art Plateau und bei etwa 600 mbar wieder ein Ansteigen zu erkennen ist.

Zur Anpassung der Messdaten an Gl. 6.8 genügte es, nur den ersten Summand ($x_{11} = 2,081576$) zu berücksichtigen, welches durch numerische Rechnungen nachgeprüft wurde. Für den Diffusionskoeffizienten von Xe in N_2 mit dem Volumen-Mischungsverhältnis von $V_{Xe} : V_{N_2} = 4 : 1$ wurde ein Wert von $D_0(298\text{ K}) = 0,09\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ abgeschätzt, da in der Literatur nur Werte für den Selbstdiffusionskoeffizienten $D_0(303\text{ K}) = 0,06\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ [Wat65], für ein Mischungsverhältnis von $V_{Xe} : V_{N_2} \approx 1 : 30$ mit $D_0(303\text{ K}) = 0,11\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ [Cat88b] und für Xe-Ne und Xe-Ar Mischungen (1:1) [Wat65] angegeben sind. Mit den freien Parametern $G_z^2 \equiv |\vec{\nabla}B_{1z}|^2$, $G_\perp^2 \equiv |\vec{\nabla}B_{1x}|^2 + |\vec{\nabla}B_{1y}|^2$ und der Untergrundrate R_0 ergaben sich die in Abb. 6.4 rot durchgezogene Linie und die rechts oben stehenden Gradienten, wobei der Wert $R_0 = 6,8 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ als konstanter Term zu Gl. 6.8 addiert wurde und der Relaxation, verursacht durch Wandstöße, Rechnung trägt.



(a) im Restfeld von 4,2 nT

(b) mit Zusatzfeld (Gesamtfeld = 15,3 nT)

Abbildung 6.5.:

Schwebungssignal erzeugt durch hyperpolarisiertes Xe-Gas in zwei Kugeln im gegenseitigen Abstand von 8 cm. Die Signale wurden mit dem Einkanal-SQUID-Gradiometer in der magnetisch geschirmten Kabine aufgenommen. Die unterschiedlichen Präzessionsfrequenzen spiegeln Unterschiede in dem mittleren Magnetfeld am Ort der beiden Kugeln wider.

Dies sind nach unserem Wissen die ersten Messungen, die im *motional-narrowing*-Bereich die Gl. 6.8 direkt testet. In [Cat88b] wurde die longitudinale Relaxationsrate $1/T_1$ von hyperpolarisiertem ^{129}Xe im Hochdruckbereich ($\tau_D/\tau_L \gg 1$) und die longitudinale und transversale Relaxationsraten $1/T_{1r}$, $1/T_{2r}$ im rotierenden Koordinatensystem bei niedrigen Drücken (d.h. für $\tau_D/\tau_R \ll 1$, wobei $\tau_R/2\pi$ die RABI-Präzessionszeit ist) gemessen. McGregor [McG90] untersuchte im Hochdruckbereich die Abhängigkeit der $1/T_2$ -Relaxationsrate von der Stärke der Magnetfeld-Gradienten unter Verwendung von hyperpolarisiertem ^3He .

Bei den Messungen der Relaxationsraten in einem Zusatzfeld (siehe Abb. 6.4), erzeugt durch einen Strom von etwa 4 mA durch die HELMHOLTZ-Spule, ergab sich das Gesamtfeld zu $B_0 \approx 15\text{ nT}$ und der Druck für den Übergangsbereich von Gl. 6.8 zu $p = 60\text{ mbar}$. Demnach war es nicht möglich bei diesem Magnetfeld den Effekt des *motional narrowing* deutlich nachzuweisen. Die größte beobachtete T_2 -Zeit von 8000 s, gemessen bei $p = 60\text{ mbar}$ und die generell niedrigeren Raten spiegeln die $1/B_0^2$ Abhängigkeit des zweiten Terms von Gl. 6.8 wider. Zur Anpassung von Gl. 6.8 wurde bei diesen Messungen der Wert $R_0 = 6,8 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$, der aus der Anpassung der Messungen bei $B_0 \approx 4,5\text{ nT}$ erhalten wurde, übernommen und konstant gehalten. Die Diskrepanzen zwischen der so berechneten Kurve und den Messwerten können eventuell daher rühren, dass die Raten bei Drücken oberhalb $\approx 200\text{ mbar}$ nicht mehr exakt durch Gl. 6.8 beschreibbar sind, da sich die Grenze des Gültigkeitsbereichs von Gl. 6.8 aus Gl. 6.9 mit einem transversalen Gradienten von $G_{\perp} = \frac{\omega_{\perp}}{\gamma R} \approx 0,2\text{ nT/cm}$ zu $p \approx 450\text{ mbar}$ berechnet.

6.2.3. Abschätzung der Magnetfeld-Gradienten aus Messungen mit zwei Kugeln

Um die Größe der Magnetfeld-Gradienten experimentell abzuschätzen, wurden Messungen mit zwei gleichen Glaskugeln, gefüllt mit hyperpolarisiertem Xe-Gas identischer ^{129}Xe -Polarisation und dem selben Druck, durchgeführt. Diese Kugeln wurden in der $x_L - y_L$ -Ebene in einem Abstand der Kugelmittelpunkte von 8 cm unter das Einkanal-SQUID-Gradiometer gelegt und das Schwebungssignal aufgezeichnet. Sowohl für die Messungen im Restfeld, als auch für die Messungen mit dem Zusatz-

feld betrug $\tau_D/\tau_L \approx 1$, so dass *motional narrowing* vorlag. Jede der Kugeln erzeugt einen sich mit der jeweiligen LARMOR-Frequenz ändernden Fluss, deren Überlagerung zu dem vom SQUID-Detektor aufgezeichneten Schwebungssignal führt. Aus der gemessenen Schwebungsfrequenz $\Delta\nu = \frac{\gamma}{2\pi}\Delta B$ kann unter der Annahme einer linearen Änderung des Magnetfeldes mit dem Ort der Gradient $G = \frac{\Delta B}{8\text{cm}}$ bestimmt werden, wobei ΔB die Differenz der mittleren Magnetfelder am Ort der beiden Kugeln ist. In dieser Weise wurden Gradienten zwischen 0,01 nT/cm und 0,12 nT/cm bestimmt (siehe Abb. 6.5). Diese Werte stimmen hinsichtlich ihrer Größenordnung mit den Werten für G_z und G_\perp überein, die durch Anpassung von Gl. 6.8 an die experimentellen Daten erhalten wurden (siehe Abb. 6.4).

6.3. Messungen mit dem 37-Kanal SQUID-Magnetometer

Mit Hilfe von Vielkanal-SQUID-Systemen können die Magnetfeld-Verteilungen außerhalb des Körpers aufgezeichnet werden, die vom Herzen (MKG), vom Gehirn (MEG), oder auch von stimulierten, peripheren Nerven (Magnetoneurographie) erzeugt werden. An der PTB Berlin stand ein 37-Kanal SQUID-Magnetometer zur Verfügung, dessen 37 SQUIDs in der $x_L - y_L$ -Ebene liegen und mit dem die örtliche Verteilung des Magnetfeldes gemessen werden konnte, welches durch hyperpolarisiertes ^{129}Xe erzeugt wurde. Abb. 6.6 zeigt die so erhaltenen zeitabhängigen Signale für die einzelnen SQUIDs. Betrachtet man die Messung im Restfeld (Abb. 6.6 (a)), so ist eine um das Zentrum symmetrisch verteilte Signalamplitude zu erkennen. Beachtet man die Phase der Signale von zwei SQUIDs die sich punktsymmetrisch bez. des Mittelpunktes gegenüberliegen, so ist eine 180° Phasenverschiebung zu erkennen. Bereits aus diesen Ergebnissen, kann gefolgert werden, dass das Restfeld in der Kabine nahezu senkrecht stand. Legt man nun das horizontale Zusatzfeld an, so wird das resultierende Gesamt-Magnetfeld aus der senkrechten (z_L -Richtung) gekippt. Dies macht sich in Abb. 6.6 (b) an der unsymmetrischen Intensitätsverteilung bemerkbar.

Es ist nun möglich aus diesen Messungen zu jedem Zeitpunkt den Magnetfeld-Verlauf in der

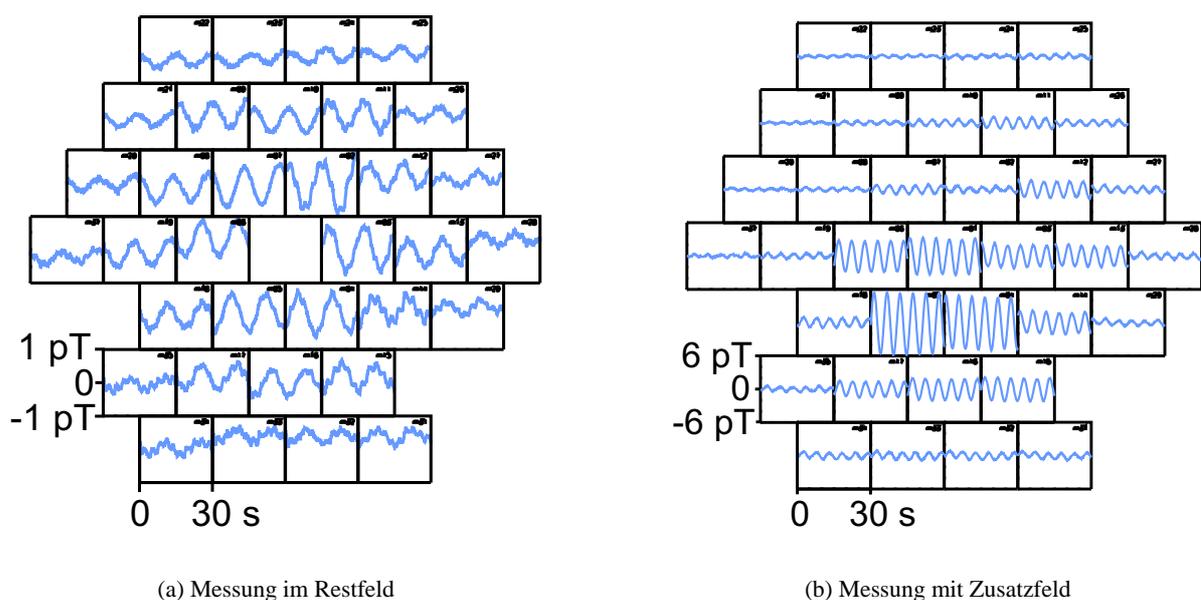


Abbildung 6.6.: Zeitverlauf der Signale gemessen mit dem 37-Kanal SQUID-Magnetometer

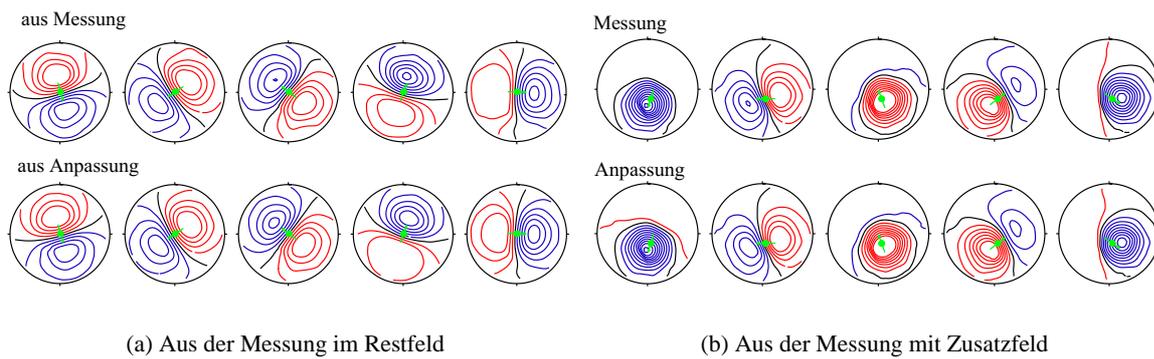


Abbildung 6.7.:

Rekonstruktion der vertikalen Magnetfeld-Komponente in der Ebene der 37 SQUIDs, verursacht durch die präzedierende ^{129}Xe Magnetisierung (Durchmesser je Verteilung: 21 cm, $1/T_L = 0,142\text{ Hz}$ (a), $1/T_L = 0,376\text{ Hz}$ (b), Zeitinkrement von links nach rechts $T_L/5$, Höhenlinien alle 0,1 pT (a), 0,5 pT (b), — $\tilde{B}_{zL} > 0$, — $\tilde{B}_{zL} = 0$, — $\tilde{B}_{zL} < 0$): (oben) Höhenlinien berechnet aus den Messwerten der 37-Kanal SQUID-Detektoren, (unten) Höhenlinien des Magnetfeldes am Ort der SQUIDs verursacht durch einen magnetischen Dipol (a: $m_{\perp} = 2,1\text{ nAm}^2$, b: $m_{\perp} = 6,5\text{ nAm}^2$) im Zentrum der Glaskugel.

$x_L - y_L$ -Ebene der 37 SQUIDs zu berechnen (siehe Abb. 6.7 jeweils oben) und mit simulierten Feldverläufen zu vergleichen. Hierzu wird ein präzedierender magnetischer Dipol mit dem Moment $\vec{m}_{\perp} = V\vec{M}_{\perp}$ im Zentrum der Kugel angenommen und die vertikale Komponente, des von ihm am Ort eines jeden SQUIDs erzeugten Magnetfeldes berechnet. Durch Anpassung erhält man die Lage des Dipols (=Kugelmittelpunkt) in Bezug zum zentralen SQUID, den Winkel θ_B des Magnetfeldes B_0 bezüglich der z_L -Achse, die Komponente m_{\perp} des magnetischen Momentes und eine Anfangsphase φ_0 (Bezeichnungen vgl. Abb. 6.3). Für das Restmagnetfeld der geschirmten Kabine ergab sich $\theta_B = 10^\circ$ und bei angelegtem Zusatzfeld $\theta_B = 70^\circ$. Es wurde eine ausgezeichnete Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Feldverteilungen erzielt.¹

6.4. *In vivo* Messungen und deren Interpretation

Ob, oder gar für welche Indikationen zukünftig *in vivo* SQUID-Messungen mit hyperpolarisierten Gasen je eine medizinische Anwendung finden werden, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden. Dennoch wurde versucht, nach dem Einatmen des hyperpolarisierten ^{129}Xe -Gases Signale aus dem Körper mittels des Einkanal-SQUID-Gradiometers detektieren zu können.

Um abschätzen zu können wie sich die T_2 -Zeit *in vivo* bei den niedrigen Magnetfeldern verhalten könnte, wurde ein Vorexperiment durchgeführt, bei dem in der magnetisch geschirmten Kabine in die, mit hyperpolarisiertem Xe-Gas gefüllte Glaskugel zusätzlich Sauerstoff eingelassen wurde. Wie zu erwarten ergeben sich aufgrund des paramagnetischen O_2 -Moleküls stark verkürzte T_2 -Zeiten, wie in Abb. 6.8 gezeigt ist. Die resultierenden 32 s für die T_2 -Zeit lassen es aber immer noch für möglich erscheinen, ein *in vivo* Signal detektieren zu können, ebenso wie im 3-T Tomographen, bei dem die T_1 -Zeit *in vivo* im Bereich von 30s liegt. Damit jedoch ein Präzessionssignal aufgelöst werden kann, muss mit Zusatzfeldern gearbeitet werden, die eine LARMOR-Frequenz oberhalb der Herzfrequenz erzeugen.

¹Die Berechnungen und Anpassungen der Magnetfeld-Linien wurden von Herr Dr. G. Wübbeler durchgeführt.

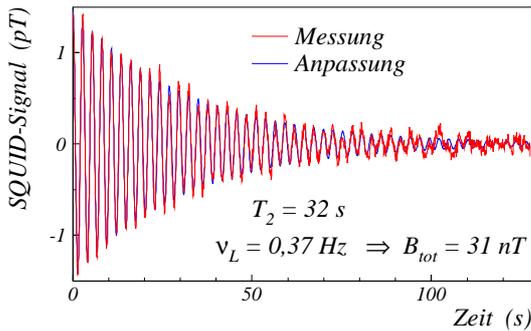


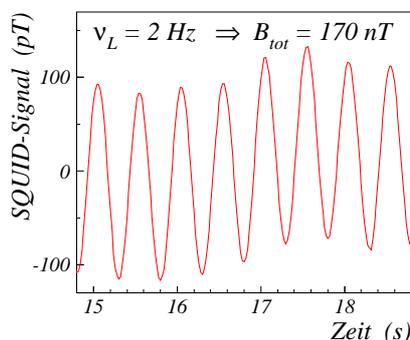
Abbildung 6.8.:

Relaxation der Quermagnetisierung von ^{129}Xe , verursacht durch Sauerstoff bei einem Gesamtfeld von $B_0 = 31 \text{ nT}$ (Partialdrücke: $p_{\text{Xe}} = 90 \text{ mbar}$, $p_{\text{O}_2} = 50 \text{ mbar}$, $p_{\text{N}_2} = 280 \text{ mbar}$).

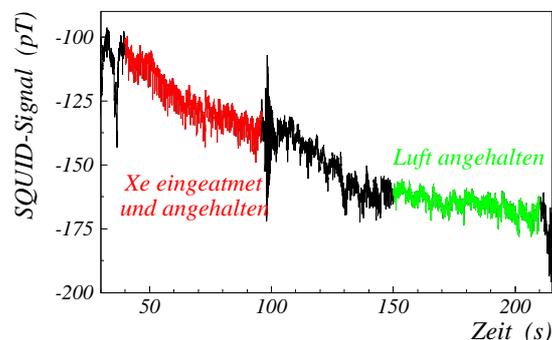
Denn bis etwa 2 Hz ist das Rauschen im Spektrum des über dem Brustkorb detektierten Signals zu hoch, um schwache Signale, wie sie die Präzession der ^{129}Xe -Magnetisierung *in vivo* darstellen, detektieren zu können (siehe Spektren in Abb. 6.10).

Bei der hier gezeigten *in vivo* Messung wurde das hyperpolarisierte Xe-Gas (^{129}Xe -Polarisation $\approx 20\%$, 0,51 nat. Xe-Gas) in dem Tedlar-Beutel schnell in die magnetisch geschirmte Kabine getragen, in der sich bereits der Proband unter dem Dewar liegend befand. Zur Kontrolle der Gesamtmagnetisierung und der effektiven LARMOR-Frequenz wurde der Tedlar-Beutel zuerst zwischen Brustkorb und Dewar gelegt, um die freie Spinpräzession zu detektieren (siehe Abb. 6.9 (a)). Hieraus ergab sich die Larmorfrequenz zu 2,0 Hz, welches einem Gesamtfeld von 170 nT entspricht. Danach wurde das Xe eingeatmet und der Tedlar-Beutel ca. 2 m vom Dewar entfernt auf den Boden gelegt. Direkt anschließend wurde über eine Sprechanlage dem Experimentator außerhalb der Kabine der Beginn der Messung angekündigt. Ebenso wurde der Endpunkt der Atemanhalte-Periode signalisiert (Abb. 6.9 (b) rot gekennzeichnete Bereich). Nach einigen Atemzyklen wurde als Kontrollmessung eine Atemanhalte-Periode mit Luft gemessen (grün gekennzeichnete Messbereich).

Bei allen durchgeführten Messungen wurde während der Atem-Anhalteperiode mit Xe-Gas ein stärkerer Signalabfall beobachtet, als dies mit eingeatmeter Luft der Fall war. Für Luft wurde ein nahezu konstanter Signalverlauf gemessen. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass aufgrund der sicherlich kurzen T_1 -Zeit nun eine Abnahme der Gesamtmagnetisierung gesehen wird. Um auszu-



(a) Signal aus dem Tedlar-Beutel



(b) Signalverlauf während der in-vivo Messung

Abbildung 6.9.:

Bei der *in vivo* Messung wurde zuerst der Tedlar-Beutel zwischen Brustkorb und Dewar gehalten (a), danach das Xe-Gas eingeatmet, der Tedlar-Beutel weit weggelegt und während zweier „Atem-Anhalteperioden“ gemessen (b).

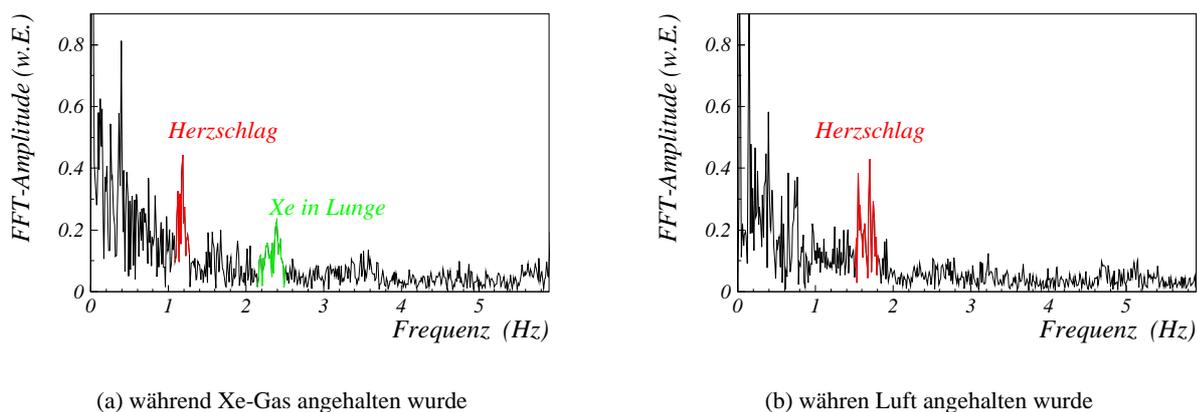


Abbildung 6.10.:

FFTs der Signale aus der *in vivo* Messung von Abb. 6.9 (b). Links ist deutlich ein Signal bei etwa 2,3 Hz zu erkennen, welches bei der „Untergrundmessung“ rechts nicht auftritt.

schließen, dass diese Signalabnahme jedoch nur eine kontinuierliche Drift des Restfeldes in der Kabine ist, könnte versucht werden, die Ausrichtung der ^{129}Xe -Magnetisierung durch optisches Pumpen des anderen σ -Überganges um 180° relativ zum äußeren Feld zu drehen. Würde dann ein Ansteigen des SQUID-Signals beobachtet, während man das hyperpolarisierte Xe-Gas eingeatmet hat, so wäre dies ein eindeutiger Nachweis für eine Relaxation der longitudinalen Magnetisierung. Da dieses Experiment ein aufwendiges Justieren aller vier $\lambda/4$ -Plättchen benötigt, wurde dieses Experiment noch nicht durchgeführt.

Um herauszufinden, ob während der *in vivo* Messung eine Spinpräzession gesehen wurde, müssen die gekennzeichneten Bereiche in Abb. 6.9 (b) FOURIER-transformiert werden. Zuvor wurden von den gekennzeichneten Bereichen jeweils eine Anpassgerade abgezogen, um das FFT-Signal bei $f = 0$ zu minimieren. Die so erhaltenen Spektren sind in Abb. 6.10 gezeigt. Das Signal des Herzens liegt zwischen 1-2 Hz und ist deutlich vom Untergrund zu unterscheiden. In dem Spektrum des Zeitbereiches, in dem das Xe-Gas eingeatmet worden war, sind direkt oberhalb von 2 Hz Signale erkennbar, die im Spektrum der Referenz-Luftmessung nicht auftreten. Deshalb ist zu vermuten, dass diese Signale vom ^{129}Xe in der Lunge stammt. Leider konnte diese Messung bisher noch nicht erfolgreich wiederholt werden. Aufgrund der wenigen, durchgeführten Versuche und der schwer reproduzierbaren experimentellen Bedingungen kann jedoch nicht geschlossen werden, dass das in Abb. 6.10 (a) bei 2,2 Hz beobachtete Signal nicht von ^{129}Xe im Körper stammt. So hoffen wir eventuell diese Experimente mit mehr Xe-Gasvolumen, oder aber mit hoch polarisiertem isotonenreinem ^3He wiederholen zu können, um mit wesentlich größerer Magnetisierung stärkere Signale zu erhalten.