NMR-Untersuchungen zum mikroskopischen Fluss in Perkolationsmodellobjekten

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von

Elke Kossel
aus Wilhelmshaven

2005

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Klaus-Dieter Spindler

Erstgutachter: Prof. Dr. Rainer Kimmich

Zweitgutachter: Prof. Dr. Hartmut Jex

Tag der Promotion: 11.11.2005

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Perkolationscluster **5**

2.1 Erzeugung von Perkolationsclustern 5

2.2 Eigenschaften von Perkolationsclustern 6

2.3 Die Perkolationsschwelle 8

2.4 Transport über Perkolationscluster 9

2.5 Perkolationscluster als Probensystem 10

3 Fertigung von mikrofluidischen Bauelementen **12**

3.1 Fabrikationsmethoden für MEMS mit hohem Aspektverhältnis . . . 13

3.2 Röntgenlithographie 14

3.2.1 Röntgenquelle 15

3.2.2 Maskenmembran 16

3.2.3 Absorber 16

3.2.4 Fotosensitive Schicht 16

3.2.5 Substrat 18

3.2.6 Entwickler 18

3.3 Synchrotronstrahlung 18

3.4 Der Messplatz X27b an der National Synchrotron Light Source 20

3.5 Belichtung und Entwicklung 22

4 Hydrodynamik in Porennetzwerken **27**

4.1 Grundlagen der Hydrodynamik 27

4.2 Lösungen für einfache Geometrien 29

4.3 Strömung in komplexen Systemen 31

4.3.1 Integraler Massenstrom 32

4.3.2 Fluidische Netzwerke 34
4.3.3 Numerische Lösung der Strömungsgleichungen 37
4.4 Numerische Lösung der Geschwindigkeitsverteilung in Perkolationsclustern 39
4.4.1 Rechtfertigung der zweidimensionalen Rechnung 40

5 Mikrofluidik 45
5.1 Eigenschaften mikrofluidischer Systeme 45
5.2 Gültigkeit der Navier-Stokes Gleichung 48
5.3 Gültigkeit der Randbedingungen 49
5.4 Mögliche Ursachen von mikrofluidischen Effekten 50
5.4.1 Oberflächenrauigkeit 50
5.4.2 Elektrische Ladung 51
5.4.3 Änderungen der Viskosität oder der Dichte 51
5.4.4 Anregung mikroskopischer Freiheitsgrade 52
5.4.5 Turbulenz 52
5.4.6 Nanoblasen 53
5.4.7 Experimentelle Fehler 53
5.5 Geschwindigkeitsmessung in Mikrostrukturen 53

6 Methoden der Kernspinresonanz 57
6.1 Grundlagen der Kernspinresonanz 57
6.2 Wirkung von Hochfrequenzpulsen 59
6.3 Relaxation 60
6.4 Das Spin-Echo 62
6.5 Signalabschwächung durch Diffusion 63
6.6 Apodisation und Filterung 64
6.7 Auflösung 65
6.8 Rauschen 67

7 Bildgebende Kernresonanzmethoden 70
7.1 Grundlagen der Ortskodierung 70
7.2 Schichtselektion 72
7.3 Das Gradientenecho 73
7.4 Schnelle Bildgebungsverfahren 74

7.5 Spektroskopische Bildgebung 75
7.6 Beschränkungen der Ortsauflösung und Bildartefakte 75
7.6.1 Frequenzverschiebungen 76
7.6.2 Umsetzung der Pulssequenz 76
7.6.3 Rauschen 78
7.6.4 Signal 79
7.6.5 Linienverbreiterung 82
7.6.6 Geometrische Einschränkungen 82
7.7 Bildgebung in der Gegenwart von Fluss 84
7.8 Geschwindigkeitskartierung 85
7.9 Grenzen der Geschwindigkeitskartierung 87
7.9.1 Untere Geschwindigkeitsgrenze 87
7.9.2 Obere Geschwindigkeitsgrenze 88
7.9.3 Anpassung der Pulssequenz an breite Geschwindigkeitsverteilungen 89

8 Experimente zur Kartierung von Fließgeschwindigkeiten in Perkolationsclustern 95
8.1 Das NMR-Spektrometer 96
8.2 Vorbereitung und Aufbau der Experimente 98
8.3 Experimentelle Ergebnisse 103
8.3.1 Ergebnisse aus Messungen der Proben mit 80 μm Kantenlänge eines Gitterplatzes 103
8.3.2 Ergebnisse aus Messungen der Proben mit 50 μm Kantenlänge eines Gitterplatzes 109
8.3.3 Ergebnisse aus Messungen der Proben mit 60 μm Kantenlänge eines Gitterplatzes 112

9 Zusammenfassung 118

Abkürzungsverzeichnis 120

Symbolverzeichnis 121

Danksagung 133

Summary 135

Kapitel 1

Einleitung

In unserer Welt existiert eine Vielzahl natürlicher und künstlich hergestellter poröser Materialien. Die auftretenden Porendurchmesser variieren zwischen den Materialien und manchmal auch innerhalb eines einzigen Materials um mehrere Größenordnungen: Während Risse und Höhlen im Gestein Größen im Bereich von Kilometern aufweisen können, liegen die Abmessungen der Hohlräume, welche sich zwischen den Molekülketten von Polymeren bilden, in der Größenordnung von Nanometern. Ist ein Netzwerk verbundener Poren vorhanden, besteht die Möglichkeit des Transports von Gasen oder Flüssigkeiten durch den Porenraum. Die Beschreibung derartigen Transports ist durch die komplexe Struktur der Transportpfade stark erschwert, aber zum Beispiel auf den Gebieten der Geologie und der Verfahrenstechnik von großem Interesse. In der Geologie werden Modelle gesucht, die das Durchsickern von (Trink-)Wasser durch Gesteinsschichten [Berk97] oder die Verdrängung von Rohöl durch Wasser während der Ölförderung beschreiben [Fret92]. Die Verfahrenstechnik ist interessiert an effektiven Filterprozessen und hohen Produktausbeuten von Reaktionen in porösen Katalysatorbetten [Mant03].

Die einfachsten Modelle zur Beschreibung von Transport in porösen Materialien erfordern wenig Kenntnis über den Porenraum [Sahi]: Sie sind zum Teil empirisch entstanden und verknüpfen die Permeabilität des Materials mit der mittleren Flussgeschwindigkeit. Die Permeabilität ist ein Parameter, der dem Inversen des Flusswiderstandes proportional ist und von den auftretenden Porengrößen und deren Vernetzung abhängt. Experimentelle Methoden, die Informationen über die (durchschnittliche) Porengröße oder Porengrößenverteilung liefern, sind zum Beispiel die Quecksilber-Porosimetrie, Röntgen-Kleinwinkelstreuung, Ultraschall-Absorption und die Kernresonanz-Relaxometrie [Wong] [Karg] [Kimm]. Es ist klar, dass die einfachen Modelle nur eine grobe Näherung an das reale Transportverhalten darstellen. Soll der Transport im Detail verstanden werden, muss auch der Porenraum im Detail bekannt sein, was mit großen experimentellen Herausforderungen verbunden ist. In vielen porösen Materialien liegen Porendurchmesser vor, die um Größenordnungen variieren. Die ausgewählte Abbildungstechnik muss über den gesamten Längenbereich anwendbar sein. Ist der kleinste auftretende Porendurchmesser nicht bekannt, ist es nicht auszuschließen, dass Teile des Porenraumes nicht aufgelöst worden sind. Da die meisten porösen Materialien op-

tisch opak sind, können lichtmikroskopische Verfahren nicht angewendet werden, ohne dass die Probe zerstört werden muss. Als zerstörungsfreie Abbildungsverfahren werden die *Röntgentomographie* [Cole98] und die *Magnetresonanztomographie* [Kimm] eingesetzt. Die Röntgentomographie erreicht Auflösungen im Bereich weniger Mikrometer, benötigt jedoch einen guten Absorptionskontrast der Materialien im Röntgenbereich. Die Magnetresonanztomographie erreicht Auflösungen im Bereich einiger zehn Mikrometer und ist auf nichtmagnetische Materialien beschränkt.

Das Problem einer unbekannten Porenraumstruktur kann umgangen werden, indem Porenräume künstlich nach einer bekannten Vorlage hergestellt werden. So kann auch sichergestellt werden, dass die Abmessungen mit den verwendeten Messmethoden auflösbar sind. Ein einfaches Modellsystem für poröse Medien stellen sogenannte *Perkolationscluster* dar [BundI]. Perkolationscluster werden erzeugt, indem auf einem Gitter entweder die Gitterplätze oder die Verbindungen der Gitterplätze mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit als besetzt, also als Teil des Porenraums, definiert werden. Ab einer kritischen Besetzungswahrscheinlichkeit entsteht ein zusammenhängender Cluster, der die gesamte Probe überspannt und auf dem Transport durch die Probe möglich ist. Obwohl diese Cluster mathematisch mit wenigen wohldefinierten Parametern charakterisiert werden können, weisen ihre Strukturen eine hinreichende Komplexität auf.

Die Vorlage zur Fertigung der Probe kann auch verwendet werden, um die geometrischen Randbedingungen zur Berechnung des Flussfeldes zu definieren. Das so berechnete theoretische Strömungsbild kann direkt mit dem experimentell gemessenen verglichen werden. Auf diese Weise kann die Zuverlässigkeit entweder der Theorien oder der experimentellen Methoden getestet werden. Sind die Theorien etabliert, können sie benutzt werden, um das Flussverhalten für experimentell nicht zugängliche Parameter zu errechnen. Die dem Transport zugrunde liegenden Differenzialgleichungen sind jedoch für komplizierte Randbedingungen analytisch nicht lösbar. Zur Berechnung des Flussfeldes werden numerische Lösungsverfahren benötigt. Ein geeignetes Werkzeug stellen die *Finite Elemente Methode* und die *Finite Volumen Methode* dar.

Beispiele für experimentelle Methoden zur Messung von Flussgeschwindigkeiten sind die *Particle Imaging Velocimetry* [Were98], die *Laser-Doppler-Velocimetry* [Bory] und *Röntgen- oder Magnetresonanz-Tomographie-Verfahren* [Leu97] [Fuku99]. Der Vorteil der Magnetresonanz-Tomographie liegt in ihrem nichtinvasiven Charakter und der Möglichkeit, auch in komplizierten Strukturen dreidimensionale Karten der drei Geschwindigkeitskomponenten, also sechsdimensionale Datensätze, zu messen. Die Hauptnachteile sind die relativ geringe Auflösung und eine Einschränkung der verwendbaren Materialien.

In den letzten Jahren wurden an der Universität Ulm eine Reihe von Dissertationen erstellt, die den Transport über künstlich hergestellten Perkolationscluster zum Thema hatten [KlemD] [MüllD] [WebeD]. Am Computer generierte Strukturen wurden mit einem Fräsbohrplotter in Polystyrolplatten gefräst. Mit bildgebenden Kernresonanzmethoden wurden verschiedene Transportmechanismen untersucht und die Ergebnisse mit Finite Volumen Rechnungen verglichen. In der hier vorliegenden Arbeit sollte ein Perkolationscluster als mikrofluidisches Element realisiert werden. Im Ge-

gensatz zu den gefrästen Proben, deren kleinsten Strukturen im Bereich von einigen 100 Mikrometern lagen, sollten Strukturen von einigen zehn Mikrometern geschaffen werden. Diese Abmessungen nähern natürlich vorkommende poröse Materialien wie Gesteine besser an. Ein weiterer Grund für die Verkleinerung der Struktur liegt in der Tatsache, dass fluidische Strukturen auch im technischen Bereich immer kleiner werden. Der Bedarf am Einsatz mikrofluidischer Komponenten ist vorhanden, zum Beispiel in Tintenstrahldruckern oder Medikamentendosiersystemen. In den letzten Jahren ist durch Fortschritte in den Herstellungsmethoden ein wachsender Markt in diesem Bereich entstanden. Damit wächst auch das Interesse an der Erforschung der speziellen hydrodynamischen Eigenschaften dieser Systeme.

Aus experimentellen Gründen ist es vorteilhaft, eine möglichst hohe Tiefe der zweidimensionalen Porennetzwerke und damit ein hohes Aspektverhältnis zu erreichen. Nur wenige Mikrofertigungstechniken erreichen ein hohes Aspektverhältnis. Beispiele sind Plasmaätzen [Ayon99], Mikrostrukturierung mit gepulsten Lasern [Gowe00] [Zhan02], das Ätzen von Kristallen entlang ausgezeichneter Kristallachsen [Ayon00] und tiefe Röntgenlithographie [Beck86]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Perkolationscluster mit tiefer Röntgenlithographie hergestellt. Die fertigen Proben wurden mit bildgebenden Kernresonanzmethoden untersucht und die Ergebnisse mit Finite Volumen Rechnungen verglichen.

Die Arbeit gliedert sich in folgende Teile:

In **Kapitel 2** wird die Erzeugung von **Perkolationsclustern** beschrieben. Ihre wichtigsten Eigenschaften werden vorgestellt und die zu ihrer Beschreibung notwendigen Parameter eingeführt. Anschließend werden der für diese Arbeit generierte Cluster und seine Parameter besprochen.

Die **Fertigung von Mikrostrukturen** wird in **Kapitel 3** geschildert. Nach einer allgemeinen Einführung wird die Tiefe Röntgenlithographie detailliert dargestellt. Im Anschluss daran wird die Herstellung der Proben an der Synchrotronstrahlungsquelle NSLS beschrieben.

Kapitel 4 behandelt die theoretischen Grundlagen der **Hydrodynamik**. Herangehensweisen für die Berechnung von Flussfeldern in komplexen Geometrien werden vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Finite Elemente Methode (FEM) bzw. Finite Volumen Methode (FVM). Geschwindigkeitskarten, die für die Geometrie des in Kapitel 2 vorgestellten Perkolationsclusters berechnet wurden, werden diskutiert.

Der Übergang von der Makrofluidik zur **Mikrofluidik** ist Thema von **Kapitel 5**. In der Literatur vorgeschlagene Effekte, die in mikrofluidischen Strukturen ein von der makrofluidischen Theorie abweichendes Flussfeld verursachen, werden diskutiert und in ihrer Auswirkung auf das vorliegende Probensystem abgeschätzt.

Allgemeine Grundlagen der **Kernresonanzspektroskopie** (NMR) werden in **Kapitel 6** behandelt.

In **Kapitel 7** werden speziell **bildgebende Kernresonanzmethoden** besprochen. Einen besonderen Stellenwert nehmen dabei Methoden zur Kartierung von Fließgeschwindigkeiten ein.

Der Aufbau und die Durchführung der **NMR-Experimente** ist das Thema von **Kapitel 8**. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen präsentiert.

Den Abschluss bildet eine **Zusammenfassung** der Arbeit.

Kapitel 2

Perkolationscluster

Der Begriff *Perkolation* leitet sich vom lateinischen Wort *percolare* ab, welches *durchtropfen, durchsickern* bedeutet. Er beschreibt die Bewegung von Flüssigkeit durch ein zufällig strukturiertes Medium. *Percolationscluster* basieren auf Geometrien, deren Elemente stochastisch als leitend oder nicht leitend definiert sind. Sie stellen einfache Modellsysteme für ungeordnete (poröse) Medien dar [BundI].

2.1 Erzeugung von Perkolationsclustern

Die Grundlage eines Perkolationsclusters ist ein (idealerweise unendliches) Gitter, dessen Gitterplätze mit einer Wahrscheinlichkeit p als besetzt oder unbesetzt definiert werden. Das Gitter kann ein-, zwei- oder dreidimensional sein und aus jeder geometrischen Form gebildet werden, die die gewählte Dimension lückenlos ausfüllen kann. Beispiele für Grundelemente eines zweidimensionalen Gitters sind Quadrate, Dreiecke und Sechsecke. Es wird unterschieden zwischen *Bindungs-Perkolation*, bei der die Kanten der Gitterelemente zufällig besetzt werden, und *Gitterplatz-Perkolation*, bei der die Gitterplätze selbst zufällig besetzt werden. Auch Mischformen dieser beiden Ansätze sind möglich. Zusätzlich gibt es Modelle wie das *Swiss-Cheese-Modell*, bei dem nicht der Gitterplatz besetzt wird, sondern dem ausgewählten Gitterplatz eine als besetzt definierte geometrische Struktur überlagert wird, die sich in der Abmessung und in der Form vom eigentlichen Gitterplatz unterscheiden kann.

Nicht in jedem Perkolationsmodell wird davon ausgegangen, dass die Besetzungswahrscheinlichkeit p für jeden Gitterplatz identisch ist. Es existieren Modelle für korrelierte Cluster, in denen die Besetzungswahrscheinlichkeit an Plätzen erhöht ist, die mindestens einem besetzten Feld benachbart sind. Diese korrelierten Modelle beschreiben natürlich geformte poröse Materialien, wie zum Beispiel Gesteine, in der Regel besser als unkorrelierte Modelle. Modelle, in denen p nur für Nachbarfelder von besetzten Plätzen ungleich Null ist, werden dagegen für die Simulation der Ausbreitung von Krankheiten oder Waldbränden verwendet.

Die folgende Diskussion der Eigenschaften von Perkolationsclustern beschränkt sich



Abbildung 2.1: Gitterplatzperkolationsmodell auf einem zweidimensionalen quadratischen Gitter mit 100 x 100 Gitterplätzen und $p = 0.01 \ll p_c$. Vereinzelte Gitterplätze sind besetzt (weiß).

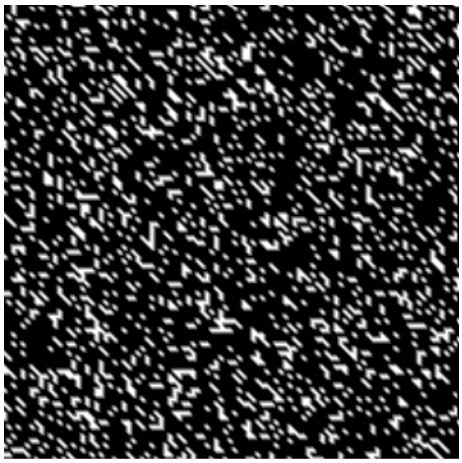


Abbildung 2.2: Gitterplatzperkolationsmodell auf einem zweidimensionalen quadratischen Gitter mit 100 x 100 Gitterplätzen und $p = 0.2 < p_c$. Einige der besetzten Gitterplätze (weiß) bilden kleine Cluster.

auf Gitterplatzperkolationsmodelle mit konstanter Besetzungswahrscheinlichkeit p. Ist p klein, entstehen wenige isolierte besetzte Gitterplätze (siehe Abbildung 2.1). Mit zunehmenden p bilden sich *Cluster* aus benachbarten besetzten Gitterplätzen. Dies ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Zwei Gitterplätze gelten als verbunden, wenn sie eine gemeinsame Kante teilen. Oberhalb einer kritischen Wahrscheinlichkeit p_c, welche auch als *Perkolationsschwelle* bezeichnet wird, entsteht ein unendlich großer Cluster. Auf einem endlichen Gitter ist der 'unendliche' Cluster natürlich von endlicher Größe. Er verbindet in diesem Fall die Außenflächen des Gitters miteinander, wie der Abbildung 2.3 entnommen werden kann. Werden die besetzten Gitterplätze als leitend betrachtet, wird mit der Entstehung des unendlichen Clusters Transport über die Struktur möglich. Aus diesem Grund wird der unendliche Cluster auch als *perkolierender Cluster* bezeichnet, während die endlichen Cluster *isolierte Cluster* genannt werden. Nimmt p weiter zu, wächst der Anteil der Gitterplätze, die zum unendlichen Cluster gehören. Abbildung 2.4 zeigt eine Struktur, auf der nur vereinzelt unbesetzte Gitterplätze auftreten und alle besetzten Gitterplätze dem perkolierenden Cluster zugeordnet werden können.

2.2 Eigenschaften von Perkolationsclustern

Wichtige Parameter, die eine Perkolationsstruktur charakterisieren, sind

- die *Perkolationsschwelle* p_c
- die *Korrelationslänge* ξ
- die *Perkolationswahrscheinlichkeit* P_∞

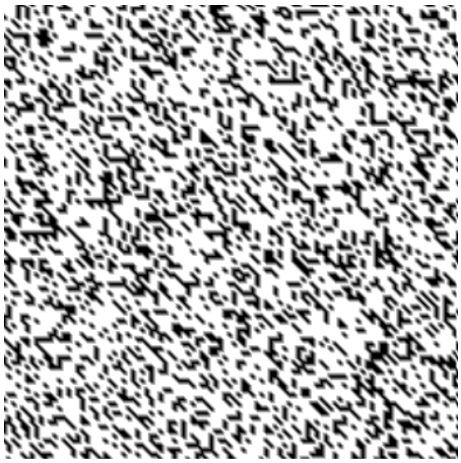


Abbildung 2.3: Gitterplatzperkolationsmodell auf einem zweidimensionalen quadratischen Gitter mit 100 x 100 Gitterplätzen und $p = 0.7 > p_c$. Ein Cluster aus besetzten Gitterplätzen (weiß) verbindet die Ränder der Struktur (perkolierender Cluster).



Abbildung 2.4: Gitterplatzperkolationsmodell auf einem zweidimensionalen quadratischen Gitter mit 100 x 100 Gitterplätzen und $p = 0.95 \gg p_c$. Fast alle Gitterplätze gehören dem perkolierenden Cluster an.

- die *Clustergröße* S
- die *Porosität* p_0
- die *fraktale Dimension* d_f.

Die Korrelationslänge gibt die mittlere Entfernung zwischen zwei Gitterplätzen, die zum selben endlichen Cluster gehören, an, während die Perkolationswahrscheinlichkeit die Wahrscheinlichkeit bestimmt, mit der ein Gitterplatz zum perkolierenden Cluster gehört. Als die mittlere Zahl der zu einem endlichen Cluster gehörenden Gitterplätze ist die Clustergröße definiert. Die Porosität ist gegeben durch das Verhältnis des zum Porenraum (besetzte Plätze) gehörenden Volumens zum Gesamtvolumen:

$$p_0 = \frac{V_{Poren}}{V_{gesamt}}. \tag{2.1}$$

Bei einfachen Gitterplatzmodellen entspricht p_0 der Besetzungswahrscheinlichkeit p.

Für homogene und isotrope Medien ist die Masse m einer Struktur proportional zum Volumen. Im Fall von zweidimensionalen Strukturen besteht die Proportionalität zur Fläche. Die Fläche bzw. das Volumen ist wiederum proportional zum Radius der Struktur potenziert mit der euklidischen Dimension d_E. Folglich gilt:

$$m(r) \propto r^{d_E}. \tag{2.2}$$

Perkolationsstrukturen sind nicht homogen. Zur Masse tragen nicht alle Flächen- oder Volumenelemente bei, sondern lediglich die besetzten. Eine weitere Klasse

nicht homogener Strukturen sind Fraktale. Fraktale Strukturen zeichnen sich durch Selbstähnlichkeit aus [BundII]: Unabhängig von den Abmessungen eines betrachteten Gebietes ähneln sich die auftretenden Strukturen. Aus diesem Grund ist die Beziehung zwischen Masse und Radius ebenfalls unabhängig von der Größe des betrachteten Gebiets. Derartige Systeme können durch eine Gleichung der Form:

$$m(r) \propto r^{d_f} \tag{2.3}$$

beschrieben werden. Der Exponent $d_f < d_E$ wird als fraktale Dimension der Struktur bezeichnet. Über eine begrenzte Längenskala besitzen Perkolationsstrukturen fraktale Eigenschaften. Es ist jedoch offensichtlich, dass Perkolationsstrukturen nicht über beliebige Längenskalen selbstähnlich sind: Das kleinste Element der Struktur wird durch die Gitterplatzgröße a bestimmt. Eine Verkleinerung des Testvolumens unter die Gitterplatzgröße führt zur Wahrnehmung einer homogenen Struktur mit der Eigenschaft des betrachteten Gitterplatzes. Eine obere Grenze ist durch die Korrelationslänge ξ gegeben: Auf Längenskalen $r > \xi$ ist die Struktur hinreichend homogen, sodass Gleichung 2.2 gültig ist. Für Abmessungen $a \ll r < \xi$ skaliert die Masse gemäß Gleichung 2.3, und es kann eine fraktale Dimension der Perkolationsstruktur bestimmt werden.

2.3 Die Perkolationsschwelle

Mit Erreichen der Perkolationsschwelle p_c findet ein Übergang der Struktur vom nicht leitenden zum leitenden Medium statt. Dieser Übergang manifestiert sich in Form eines geometrischen Phasenüberganges zweiter Ordnung. Die Parameter P_∞, ξ und S hängen nahe der Perkolationsschwelle von $(p-p_c)$ in Form von Potenzgesetzen ab [BundI]:

$$P_\infty \propto (p - p_c)^\beta \tag{2.4}$$

$$\xi \propto |p - p_c|^{-\nu} \tag{2.5}$$

$$S \propto |p - p_c|^{-\gamma}. \tag{2.6}$$

Der genaue Wert für p_c hängt von der Dimension des Perkolationsmodells, dem Gittertyp und der Besetzungsart (zum Beispiel Gitterplatz-Perkolation) ab. Er kann in den meisten Fällen nur numerisch bestimmt werden. Die Exponenten β, ν und γ sind nur für einfache Perkolationsmodelle exakt berechenbar. Für ein zweidimensionales Gitterplatzmodell auf einem quadratischen Gitter ergeben sich folgende Werte [BundI]:

$p_c = 0.592746$
$\beta = 5/36$
$\nu = 4/3$
$\gamma = 43/18$
$d_f = 91/48.$

2.4 Transport über Perkolationscluster

Mögliche Realisierungen von Perkolationsclustern sind Kombinationen aus elektrischen Leitern und Nichtleitern oder die Definition der besetzten Elemente als Poren und der unbesetzten Elemente als umgebende Festkörpermatrix. Im zweiten Fall kann Transport über die Perkolationsstruktur in Form von Diffusion oder Fluss einer Flüssigkeit oder eines Gases im Porenraum stattfinden. Nahe der Perkolationsschwelle wird erwartet, dass die Transporteigenschaften analog den geometrischen Parametern Potenzgesetzen der Form $(p - p_c)^x$ folgen.

Mögliche Transportpfade im Porenraum unterliegen einigen Einschränkungen: Trivialerweise tragen die endlichen Cluster nicht zum Transportnetzwerk bei. Doch auch der perkolierende Cluster kann nicht vollständig zum Transport genutzt werden: Die Struktur enthält Sackgassen in denen der Transport stagniert. Als *Rückgrat* der Struktur wird deshalb jener Anteil des perkolierenden Clusters definiert, auf dem sich bei einem Flussexperiment endliche Fließgeschwindigkeiten ausbilden. Das Rückgrat weist eine fraktale Dimension $d_{f,R}$ auf, die sich von der der gesamten Struktur unterscheidet. Im Fall eines zweidimensionalen Gitterplatzmodells auf einem quadratischen Gitter beträgt sie: $d_{f,R} = \frac{13}{8}$ [BundI].

Aufgrund der mathematisch einfachen Beschreibung ihrer geometrisch hinreichend komplexen Strukturen sind Perkolationscluster ein beliebtes Modellsystem für poröse Medien. Die meisten Untersuchungen dieser Systeme sind jedoch theoretischer Natur. Ein Forschungszweig ist die Entwicklung neuartiger Perkolationsmodelle, die eine bessere Annährung an natürliche poröse Strukturen ermöglichen sollen [Alav03] [Araú03] [Hara99] [Reye98]. Ein weiteres Gebiet ist die Untersuchung von Transport über Perkolationscluster. Der am häufigsten untersuchte Transportmechanismus ist die Diffusion [Bart95] [Chav95] [Lee99] [Marg00] [Wang03], welche zum Beispiel unter dem Einfluss externer Felder [Metz99], der Möglichkeit des Einfangens einzelner Partikel [Wagn97] oder auf speziellen Geometrien untersucht wurde, die geologische Formationen [Berk97] [Berk98] oder Zeolithe [Garz00] annähern sollen. Ein weiterer viel untersuchter Effekt ist der Zweiphasenfluss in Perkolationsclustern [Biro91] [Fern91] [Fret92]. Zweiphasenfluss bedeutet die Verdrängung einer im Perkolationscluster enthaltenen Flüssigkeit durch eine unterscheidbare zweite Flüssigkeit. Für den Fall von Einphasenfluss wurden zum Beispiel die auftretenden Kräfte [Will78], der Einfluss von Rauigkeit [Mada03] und die Rolle der Trägheit [Alme99] untersucht. Veröffentlichte Experimente beinhalten Untersuchungen zu Diffusion [Klem99] [Klem02] [Kimm01I], Dispersion [Kimm01II], hydrodynamischem Fluss [Klem97] [Koss04] [Koss05] [Müll95] [Müll96] [Müll97], Beschleunigung [Buha04], thermischer Konvektion [Webe01] [Webe02II] und ionischem Strom [Webe02I]. Der Vorteil von Experimenten mit Perkolationsstrukturen liegt in der Tatsache, dass mit einem porösen Medium gearbeitet wird, dessen Struktur am Computer generiert wurde und vollständig bekannt ist. Die erhaltenen Ergebnisse können deshalb direkt mit numerischen Simulationen des Transportprozesses verglichen werden. Auf diese Weise können theoretische Modelle überprüft oder experimentelle Techniken auf ihre Zuverlässigkeit hin getestet werden. Ist das theoretische und das experimentelle Fundament gesichert, können die Methoden und Theorien

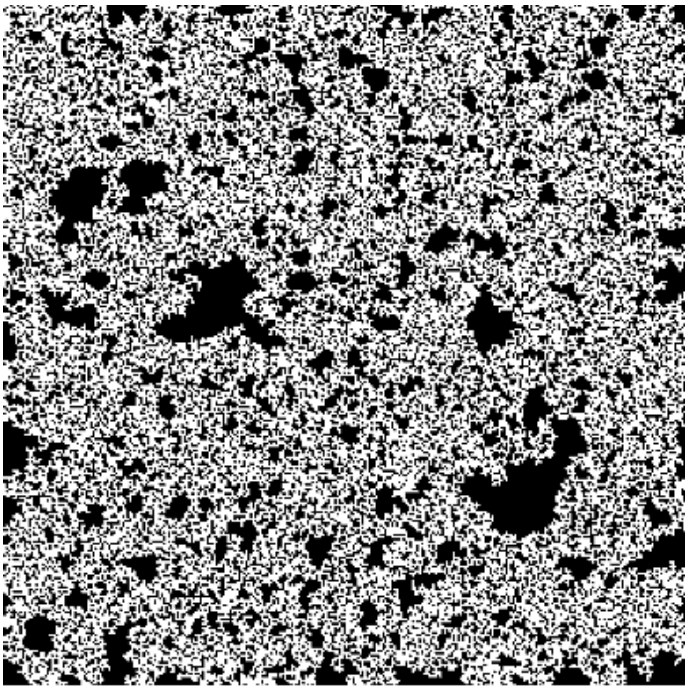


Abbildung 2.5: Perkolationscluster mit $p - p_c = 0.028$. Besetzte Gitterplätze sind weiß dargestellt. Nur der perkolierende Cluster ist in der Struktur enthalten. Dieser Cluster wurde als Probenstruktur für die dieser Arbeit zugrunde liegenden Transportmessungen gewählt.

dann auf unbekannte Geometrien oder experimentell nicht erreichbare Parameter ausgedehnt werden.

2.5 Perkolationscluster als Probensystem

Abbildung 2.5 zeigt einen Perkolationscluster, der als Probenstruktur für die dieser Arbeit zugrunde liegenden Transportmessungen gewählt wurde. Er wurde als Gitterplatzmodell auf einem zweidimensionalen quadratischen Gitter mit 300x300 Elementen erzeugt. Anschließend wurden die isolierten Cluster aus der Struktur entfernt, sodass alle besetzten Gitterplätze dem perkolierenden Cluster angehören. Der perkoliernde Cluster ist weiß dargestellt. Seine Eigenschaften sind: $p - p_c = 0.028$ und $p_0 = 0.539$. Die Breite der enthaltenen Poren variiert zwischen einem und 21 Gitterplätzen. Wie dem Graphen in Abbildung 2.5 entnommen werden kann, zeigt die Verteilung $N(d)$ der Porenbreiten d einen annähernd exponentiellen Verlauf der Form $N(d) = a + 10^{bd}$ mit dem Exponenten $b = -0,2$.

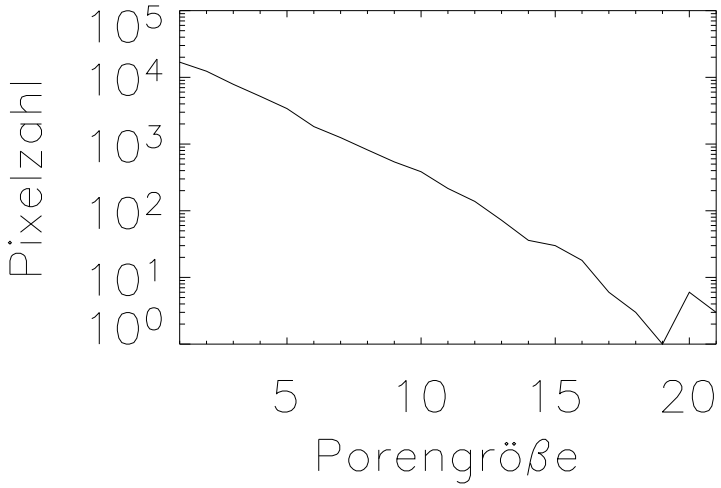


Abbildung 2.6: Verteilung der Porenbreite (Anzahl der Gitterplätze) des in Abbildung 2.5 gezeigten Perkolationsclusters in x-Richtung(→). Um Singularitäten in der logarithmischen Darstellung zu vermeiden, wurden alle auftretenden Häufigkeiten mit dem Wert Null auf den Wert Eins gesetzt. Die Verteilung in z-Richtung (↓) ist nahezu identisch.

Kapitel 3

Fertigung von mikrofluidischen Bauelementen

Bauelemente mit Strukturen im μm-Bereich, die elektrische und mechanische Komponenten beinhalten, werden mit dem englischen Begriff *micro electro mechanical systems* (MEMS) bezeichnet. Die in den letzten Jahrzehnten entwickelten Techniken zur Mikrofertigung sowie die Nachfrage nach Bauelementen mit hoher Funktionalität auf kleinem Raum ermöglichten die serienmäßige Produktion von MEMS [Mado] [GEHak]. Dabei sind MEMS mehr als kleine Kopien von makroskopischen Elementen: Bei den auftretenden kleinen Längenskalen können zum Beispiel Adhäsionskräfte und Kapillarkräfte nicht mehr vernachlässigt werden. Physikalische Effekte, die auf makroskopischer Ebene zwar vorhanden, aber vernachlässigbar sind, erfordern hier zum Teil völlig neue Designkonzepte. Der in Kapitel 2 vorgestellte Perkolationscluster sollte für experimentelle Untersuchungen als mikrofluidisches Element mit hohem Aspektverhältnis realisiert werden. Ein möglichst hohes Aspektverhältnis ist wünschenswert, da bei einer zweidimensionalen Messmethode die dritte Dimension die Größe des Messsignals beeinflusst. Die Herstellungstechniken für einfache mikrofluidische Bauelemente entsprechen denen für MEMS.

Die ersten mikrofluidischen Bauelemente wurden in den frühen 1990ger Jahren hergestellt [Whit01]. Die damals verwendeten Herstellungstechniken waren Fotolithographie und Ätztechniken, die lediglich zweidimensionale Geometrien erlaubten. Mittlerweile ermöglicht die Anwendung von Gusstechniken und Drucktechniken auch die Realisierung von dreidimensionalen Strukturen.

Zu den mikrofluidischen Bauelementen gehören zum Beispiel Pumpen, Dosiersysteme, Analysesysteme, Mischer und Scheider sowie Reaktoren. Die Flusskanäle dieser Systeme haben dabei eine typische Breite von einigen 10 Mikrometern und eine Tiefe von wenigen Mikrometern. Eine der bekanntesten Anwendungen sind die Düsensysteme von Tintenstrahldruckern. Aber auch medizinische Dosiersysteme für die kontrollierte Verabreichung von Medikamenten im Mikro- und Nanoliterbereich oder die Dosierung von Treibstoff in Heizsystemen für Autos [Eder97] basieren auf ähnlichen Prinzipien. Durch Kombination mikrofluidischer Elemente zu komplexen Strukturen lassen sich komplette wenige Zentimeter kleine Mikroanalysesysteme

konstruieren [Jake00] [Serv98]. Diese Mikroanalysesysteme werden im Englischen als *micro total analysis system* (μ-TAS) oder *lab-on-a-chip* bezeichnet. Solche miniaturisierte Systeme können zum Beispiel eingesetzt werden, um Probenmengen im Milliliter- oder Nanoliterbereich zu synthetisieren oder durch integrierte Mikrosensoren zu analysieren. Kostengünstige Fertigungsmethoden und Materialien machen auch den Einsatz als transportable Einweg-Laboratorien möglich. Besonders auf dem Gebiet der DNA- und Zellanalyse bieten sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten.

3.1 Fabrikationsmethoden für MEMS mit hohem Aspektverhältnis

Nur wenige der in der Mikrostrukturierung verwendeten Fabrikationsmethoden erlauben die Herstellung von Strukturen mit hohem Aspektverhältnis [Mado] [GEHak]. Ein Aspektverhältnis in der Größenordnung 10 bis 100 bei einer lateralen Toleranz im Mikrometerbereich wird hauptsächlich durch Plasmaätzen [Ayon99], Mikrostrukturierung mit gepulsten Lasern [Gowe00] [Zhan02], dem Ätzen von Kristallen entlang ausgezeichneter Kristallachsen [Ayon00] und tiefer Röntgenlithographie [Beck86] erreicht. Das real erreichbare Aspektverhältnis hängt dabei von den Details der Struktur, den Prozessbedingungen und dem verwendeten Material ab. Generell gilt, dass mit zunehmender Tiefe der Abtransport des entfernten Materials eine wichtige und limitierende Rolle spielt. In Bezug auf Aspektverhältnis und Auflösung war die Röntgenlithographie den anderen Methoden bisher leicht überlegen, jedoch führt die Verwendung von Excimer-Lasern mittlerweile zu einer Annäherung der Qualität der Methoden [Zhan02].

Welche Methode zur Herstellung einer Mikrostruktur verwendet werden soll, muss, wenn eine Auswahl zwischen verschiedenen Methoden besteht, von Fall zu Fall entschieden werden. Um dies zu verdeutlichen, sind im Folgenden die Nachteile der einzelnen Techniken aufgeführt: Plasmaätzen ist auf leitfähige Materialien beschränkt. Eingeätzte Strukturen verbreitern sich mit zunehmender Tiefe, es sei denn, der Ätzprozess wird immer wieder unterbrochen, um die Seitenwände der eingeätzen Struktur zu passivieren [Ayon99]. Dies führt jedoch zu einem wellenförmigen Profil der Seitenwände.

Die Verwendung von Lasern schließt den Einsatz von Masken aus. Jede Struktur muss Pixel für Pixel geschrieben werden, was sehr zeitaufwändig werden kann. Dafür kann fast jedes harte Material bearbeitet werden.

Ätzen entlang von Kristallachsen ist auf Kristalle beschränkt und mit starken geometrischen Einschränkungen behaftet.

Tiefe Röntgenlithographie ist auf Polymere beschränkt. Diese Einschränkung kann dadurch aufgehoben werden, dass die ursprünglich hergestellte Polymerstruktur zur Herstellung einer Gussform verwendet wird. Dieses Verfahren wird als *LIGA* bezeichnet, worunter eine Abkürzung der Worte *Lithographie, Galvanoformung und Abformung* zu verstehen ist [Beck86]. Mit den Gussformen lassen sich zum Beispiel Metall- oder Keramik-Strukturen herstellen. Der größte Nachteil der tiefen

Röntgenlithographie liegt jedoch in der Tatsache, dass sie aufgrund der geringen Absorption der hochenergetischen Röntgenstrahlung sehr hohe Strahlintensitäten benötigt und deshalb nur an einer Synchrotronstrahlungsquelle durchgeführt werden kann.

Für die Herstellung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Mikrostrukturen wurde das Verfahren der tiefen Röntgenlithographie gewählt. Die Gründe dafür sind zum einen die Tatsache, dass für die NMR-Messungen Polymere ein wesentlich geeigneteres Material als Metalle oder andere leitfähige Stoffe sind. Zum anderen war dank einer Kooperation mit der *Experimental Systems Group* an der *National Synchrotron Light Source* des *Brookhaven National Laboratory* der Zugang zu einer Synchrotronstrahlungsquelle gegeben.

3.2 Röntgenlithographie

Das grundlegende Prinzip der Röntgenlithographie ist in Abbildung 3.1 dargestellt: Eine im Röntgenbereich fotoempfindliche Schicht wird mit Röntgenstrahlen belichtet. Abhängig von der zu erzeugenden Struktur ist es nötig, die fotoempfindliche Schicht mit einem Substrat als Trägermaterial zu unterlegen. Vor dieser Schicht befindet sich eine Maske, die aus einer mit einem stark absorbierenden Material beschichteten Membran besteht. Das Absorbermaterial ist zu dem Muster strukturiert, das der fotoempfindlichen Schicht eingeprägt werden soll. Dort, wo die Strahlung auf den Absorber trifft, wird sie abgeblockt. An den Stellen, an denen kein Absorber vorhanden ist, erreicht sie die Probe und verändert das Material auf molekularer Ebene. Im zweiten Prozessschritt wird die belichtete Probe in eine Entwicklerlösung gegeben, in der die eingeprägte Struktur freigeätzt wird.

Der Stellenwert der Röntgenlithographie im Vergleich zu anderen Mikrofertigungstechniken kann durch eine kurze Diskussion ihrer Stärken und Schwächen aufgezeigt werden: Vorteilhaft sind das hohe erreichbare Aspektverhältnis, also das Verhältnis zwischen der Höhe der Struktur und den in der lateralen Ebene auftretenden Abmessungen. Desweiteren ist die Methode unempfindlich gegenüber organischen Staubpartikeln, was bedeutet, dass nicht unbedingt unter Reinraumbedingungen gearbeitet werden muss. Die kleine Wellenlänge der Röntgenstrahlen und ihre geringe Streuung führt zu hohen Auflösungen, und das System ist relativ robust bezüglich Schwankungen in der Bestrahlungsdosis und in den Entwicklungsbedingungen. Die Nachteile liegen in der geringen Empfindlichkeit der fotosensitiven Schicht und den damit verbundenen langen Belichtungsdauern, in der Tatsache, dass mangels fehlender Röntgenoptiken bereits die Maske in den gewünschten Dimensionen mit der entsprechenden Auflösung beschrieben sein muss (1:1 Maske) und in den hohen Kosten der Methode. Hauptverursacher der hohen Kosten ist die Notwendigkeit einer sehr intensiven Strahlungsquelle im harten Röntgenbereich, vorzugsweise einer Synchrotronstrahlungsquelle. Für die Anfertigung von Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen ist die Nutzung einer Synchrotronstrahlungsquelle sogar unumgänglich [Mado]. In der Halbleiterindustrie, deren lithographisch gefertigte Strukturen Schichtdicken von wenigen Mikrometern haben, wird die Methode folglich

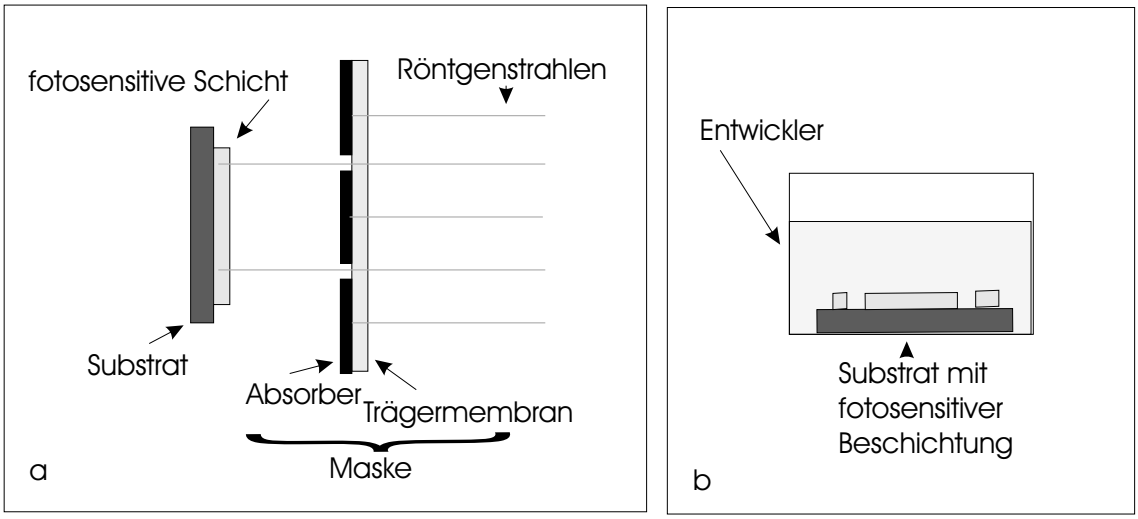


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Röntgenlithographie-Verfahrens. a: Belichtung, b: Entwicklung

nicht eingesetzt. Ihre Hauptanwendung liegt in der Fertigung von Gussformen für relativ hohe Mikrobauteile (LIGA) [Mado] beziehungsweise in der Herstellung von Mikrobauteilen aus Kunststoffen mit hohen Aspektverhältnissen. Im weiteren Verlauf des Textes sollen nun die einzelnen für die Röntgenlithographie benötigten Komponenten besprochen und ihr Einfluss auf die Auflösung diskutiert werden.

3.2.1 Röntgenquelle

Wie schon erwähnt, wird für Röntgenlithographie mit hohem Aspektverhältnis eine Synchrotronstrahlungsquelle benötigt. Die Funktionsweise dieser Quellen ist in Kapitel 3.3 beschrieben. Sowohl das genaue Strahlungsspektrum der Quelle als auch ihre Divergenz haben Einfluss auf die Auflösung der Technik. Während die Divergenz der Strahlung dazu führt, dass das Muster der Maske leicht vergrößert auf der fotoempfindlichen Schicht abgebildet wird, führen die wellenlängenabhängigen Streu- und Absorptionsquerschnitte der Röntgenstrahlung zu unterschiedlichen Belichtungsergebnissen bei unterschiedlichen Spektren. Auch der Wirkungsquerschnitt zur Erzeugung von Fotoelektronen spielt eine wichtige Rolle für die Auflösung. Im Maskenmaterial oder in der fotoempfindlichen Schicht erzeugte Fluoreszenzstrahlung und Fotoelektronen sowie durch diese erzeugte sekundäre Teilchen wie Augerelektronen oder Röntgenquanten streuen in die von der Maske abgeschatteten Bereiche und belichten dort die Probe. Ein weiterer Prozess, der Einfluss auf die Auflösung haben kann, ist Fresnelbeugung an der Maske. Generell streut höherenergetische Strahlung weniger, sie wird weniger gebeugt und auch weniger absorbiert, weshalb sie für tiefe Lithographie geeigneter ist. Jedoch scheint sie auch verstärkt Rissbildungen auszulösen [AcheD], und der Wirkungsquerschnitt zur Erzeugung von Fotoelektronen ist größer. Das Spektrum der Quelle kann mit Hilfe von Filtern eingeschränkt und den Bedingungen angepasst werden.

3.2.2 Maskenmembran

Die Maskenmembran dient als Trägermaterial für den Absorber. Sie muss mechanisch steif sein, sollte eine gute Wärmeleitfähigkeit und Hitzestabilität bei geringem Wärmeausdehnungskoeffizienten haben und vor allem einen geringen Absorptionsquerschnitt für Röntgenstrahlung besitzen [AcheD] [Mado]. Da der Absorptionskoeffizient μ von der Kernladungszahl Z in der Form $\mu \propto Z^3$ [Gert] abhängt, muss das Material eine kleine Kernladungszahl aufweisen. Typische Materialien sind Beryllium, Graphit, Silizium, Bornitrid und Titan. Beryllium ist trotz seiner kleinen Kernladungszahl kritisch in der Handhabung, da es Berylliumoxid ausbilden kann, welches toxisch ist. Titan ist sehr steif und auch ein guter Wärmeleiter, erweist sich aber als ungeeignetes Material bei hochenergetischer Strahlung. Dies liegt an der relativ hohen Anzahl von Photoelektronen, die in der Titanmembran erzeugt werden. Der Vorteil von Beryllium und Titan liegt in der geringeren Oberflächenrauhigkeit, die die entwickelte Probe am Ende aufweist [CAMD]. Bornitrid wird nicht für Lithographie mit hoher Absorptionstiefe verwendet.

Der Einfluss der in der Maske erzeugten Fotoelektronen lässt sich durch einen größeren Abstand zwischen Maske und Probe eindämmen. Jedoch verstärkt sich durch diese Maßnahme die divergenzbedingte Strukturverzerrung. Einen weitaus drastischeren Effekt auf die Auflösung hat die Wärmeausdehnung des Maskenmaterials. Einerseits wird die Struktur vergrößert auf die fotoempfindliche Schicht übertragen, andererseits führt der sich während der Bestrahlung ändernde Relativverzug zwischen Maske und Probe zu einer Ausschmierung des Musters.

3.2.3 Absorber

Im Gegensatz zur Maskenmembran zeichnet sich das Absorbermaterial durch einen hohen Absorptionsquerschnitt im Röntgenbereich aus, was eine hohe Kernladungszahl voraussetzt. Zusätzliche Anforderungen sind die thermische und mechanische Stabilität des aufgebrachten Musters sowie eine gute Wärmeleitfähigkeit und eine geringe Wärmeausdehnung. Das einzige Material, das als Absorber auf Masken für tiefe Röntgenlithographie Verwendung findet, ist Gold. Einfluss auf die Auflösung haben die Wärmeausdehnung des Absorbermaterials, im Absorber erzeugte Fotoelektronen und Fluoreszenzstrahlung sowie Fresnelbeugung an den Kanten der Struktur.

3.2.4 Fotosensitive Schicht

Ein verbreiteter Ausdruck für die fotosensitive Schicht ist das Wort *Resist*, welches aus dem Englischen entlehnt ist. Generell besteht der Resist aus einem Polymer, dessen Vernetzung durch die Belichtung verändert wird. Es wird zwischen zwei Arten unterschieden: Dem positiven Resist und dem negativen Resist [Mado]. Wird ein positiver Resist belichtet, werden Bindungen des Polymers aufgebrochen. Das Molekulargewicht der belichteten Regionen sinkt. In der Folge ist es möglich, sie mit einem Lösungsmittel zu lösen, welches die unbelichteten Regionen nicht angreift.

Beispiele für positive Resiste sind Polymethylmetacrylat (PMMA) und Plexidon, ein quervernetztes PMMA. Im Gegensatz zum positiven Resist erhöht sich beim negativen Resist die Vernetzung des Polymers unter Bestrahlung. Hier werden die unbelichteten Gebiete beim Entwicklungsprozess entfernt. Der gebräuchlichste negative Resist ist SU8, ein Polymer auf Epoxy-Basis. Soll das produzierte Bauteil später Strahlung ausgesetzt werden, empfiehlt sich die Verwendung eines negativen Resists. Für alle anderen Fälle ist die Tatsache zu berücksichtigen, dass negative Resiste zwar eine höhere Empfindlichkeit besitzen, jedoch durch einen stärkeren Einfluss der Streuung und durch ein vermehrtes Quellen des Resists im Entwickler eine schlechtere Auflösung erreichen. Die Resist-abhängigen Mechanismen, die die Auflösung limitieren, sind die Wärmeausdehnung beim Belichten, das Quellen beim Entwickeln und der Kontrast. Der Kontrast ist definiert als das Verhältnis der Anzahl der photoneninduzierten Ereignisse (z.B. die Anzahl der aufgebrochenen Bindungen beim positiven Resist) zu der Anzahl der absorbierten Photonen. Von den absorbierten Photonen werden über 95% in Wärme umgewandelt und nur etwa 1% löst die erwünschten Reaktionen aus [AcheD]. Der Rest löst unerwünschte Ereignisse wie Fotoelektronen aus. Durch Zugabe bestimmter chemischer Zusätze zum Polymer kann der Kontrast verbessert werden. Die dadurch verursachte verstärkte Absorption in den oberen Schichten führt jedoch zu einer schlechten Tiefenbelichtung.

Wie schon erwähnt ist PMMA einer der gebräuchlichsten Resiste. Da es ein positiver Resist ist, sollte es ein möglichst hohes Molekulargewicht haben. Es ist Strahlung mit Wellenlängen größer als 240 nm gegenüber unempfindlich. Daher muss es mit Strahlung des tiefen Ultraviolett oder energiereicherer Strahlung belichtet werden. Der Absorptionskoeffizient μ für Röntgenstrahlen hängt außerhalb der Absorptionskanten von der Wellenlänge λ in der Form

$$\mu \propto \lambda^3 \tag{3.1}$$

ab [Gert]. Je tiefer die Belichtung wirken soll, desto kleiner muss die Wellenlänge der verwendeten Strahlung sein. Als grobe Regel kann die Formel

$$b = 3\sqrt{\lambda\left(s + \frac{z}{2}\right)} \tag{3.2}$$

dienen [Mado], in der b für die Gitterperiode eines in den Resist einzuprägenden Gitters steht (also für die kleinste in der Struktur vorkommende Dimension), λ für die Wellenlänge der Strahlung, s für den Abstand zwischen Maske und Probe und z für die Dicke der Probe. Die mit dieser Formel ausgerechneten Wellenlängen bei gegebenen Strukturparametern sind für sehr hohe Aspektverhältnisse erfahrungsgemäß jedoch zu groß. Der Kontrast von PMMA liegt typischerweise bei 0,02. Problematisch ist die geringe, jedoch für Polymere nicht ungewöhnliche Wärmeleitfähigkeit des Materials. Dadurch sind Wärmeausdehnungen im Bereich von Mikrometern möglich. Ein weiterer Nachteil des PMMA besteht in seiner hohen Anfälligkeit für Spannungsrisse auf mikroskopischer Ebene.

3.2.5 Substrat

Besteht die entwickelte Struktur aus Einzelteilen, deren feste Anordnung zueinander erhalten bleiben soll, oder soll sie als Gussform verwendet werden, wird ein Substrat benötigt. Um Spannungsrisse zu vermeiden, sollte das Substrat einen ähnlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten haben, wie die fotosensitive Schicht. Auch muss es im Entwickler unlöslich sein. Soll die entwickelte Struktur galvanisiert werden, wie es für den LIGA Prozess notwendig ist, muss es zudem aus einem leitfähigen Material bestehen. Während der Belichtung im Substrat entstehende Fluoreszenzstrahlung und Fotoelektronen können in die fotosensitive Schicht eindringen und dort die Auflösung verschlechtern.

3.2.6 Entwickler

Die Wahl des Entwicklers hängt von der Wahl der fotoempfindlichen Schicht ab. Die am weitesten verbreiteten Entwicklergemische sind Methylisobutylketon (MIBK) in Ethanol oder Isopropanol und der sogenannte *GG-Entwickler*. Der GG-Entwickler besteht aus 60% Diethylenglykolmonobutylether, 20% Morpholin, 5% Ethanolamin und 15% destilliertem Wasser. In der Literatur (z.B. [AcheD]) gilt GG als der bessere Entwickler, zumindest in Bezug auf Defektstrukturen wie Risse in der entwickelten Probe. Allerdings ist er bei Erhitzung stark feuergefährlich und hat in der Vergangenheit schon Laborbrände ausgelöst. Mittlerweile wird er auch bei Raumtemperatur verwendet. Eine Entwicklung dauert dann jedoch mehrere Tage. Die Entwicklungsdauer des MIBK-Alkohol-Gemisches liegt eher unter einer Stunde, und bei geeigneter Parametereinstellung kann auch ein besserer Kontrast erreicht werden. Der Kontrast des Entwicklers, also das Lösungsverhalten von belichteten im Vergleich zu unbelichteten oder schwach belichteten Regionen der Probe, ist ein weiterer Faktor, der wesentlich zur Auflösung beiträgt.

3.3 Synchrotronstrahlung

Ein beschleunigtes geladenes Teilchen strahlt Energie in Form elektromagnetischer Wellen ab [Jack]. Bewegt sich das Teilchen mit nichtrelativistischer Geschwindigkeit, ist die azimutale Winkelverteilung der emittierten Strahlung die gleiche, die auch bei der elektrischen Dipolstrahlung auftritt (siehe Abb. 3.2). Jedoch ist die abgestrahlte Leistung so gering, dass sie vernachlässigt werden kann [Will]. Nähert sich die Geschwindigkeit des Teilchens der Lichtgeschwindigkeit, müssen die Lorentzinvarianten Formen der Gleichungen betrachtet werden. Hier lassen sich zwei Fälle unterscheiden: die lineare Beschleunigung und die Kreisbeschleunigung. Während bei der linearen Beschleunigung relativistischer geladener Teilchen ebenfalls keine nennenswerte Leistung in Form elektromagnetischer Energie abgestrahlt wird, ist die abgestrahlte Leistung eines transversal beschleunigten Teilchens gegeben durch

[Jack]:

$$P = \frac{e^2 c E^4}{6\pi\epsilon_0 \left(m_0 c^2\right)^4 R^2}, \tag{3.3}$$

wobei e die Ladung des Teilchens angibt, m_0 seine Ruhemasse und E seine Energie. Der Parameter R bezeichnet den Kurvenradius der Teilchenbahn, die Konstante c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum. Da die abgestrahlte Leistung P von $\frac{1}{m_0^4}$ abhängt, spielt der Strahlungsverlust vor allem bei relativ leichten Teilchen wie Elektronen oder Positronen eine Rolle. Für Elektronen tritt er in messbarer Größenordnung bereits bei Teilchenenergien von einigen 10 MeV auf. Zuerst experimentell beobachtet wurde die Strahlung am 70 MeV Synchrotron von General Electric Ende der vierziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts in den USA. Aus diesem Grund wird sie als *Synchrotronstrahlung* bezeichnet.

Aus mehreren Gründen ist Synchrotronstrahlung ein außerordentlich leistungsfähiges Werkzeug der Forschung: Zum einen enthält sie ein breites Spektrum an Frequenzen, aus dem mit Hilfe von Monochromatoren die benötigten Wellenlängen herausgefiltert werden können. Die spektrale Photonendichte $\frac{d\dot{N}}{\frac{d\epsilon}{\epsilon}}$ ist gegeben durch [Will]:

$$\frac{d\dot{N}}{\frac{d\epsilon}{\epsilon}} = \frac{P 9\sqrt{3}}{\omega_c \hbar 8\pi} \int_{\frac{\omega}{\omega_c}}^{\infty} K_{\frac{5}{3}}\left(\frac{\omega'}{\omega_c}\right) d\frac{\omega'}{\omega_c}. \tag{3.4}$$

In dieser Gleichung bezeichnet P die Gesamtleistung, die von N Elektronen während einer vollständigen Kreisbahn abgestrahlt wird. Die kritische Frequenz, bei der die integrierte Leistung den halben Wert der integrierten Leistung des gesamten Spektrums erreicht, berechnet sich aus: $\omega_c = \frac{3c\gamma^3}{2R}$, wobei γ den relativistischen Faktor $\frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$ bezeichnet, der sich aus der Teilchengeschwindigkeit v berechnet. Bei $K_{\frac{5}{3}}$ handelt es sich um eine modifizierte Besselfunktion. Ein typisches Strahlungsspektrum ist in Abbildung 3.3 zu sehen.

Ein weiterer Vorteil der Synchrotronstrahlung ist ihre starke Bündelung. Die Abstrahlungscharakteristik im Ruhesystem des Teilchens ist die eines Dipols. Wird diese Strahlungscharakteristik in das Ruhesystem des Beobachters transformiert, ergibt sich eine scharf gebündelte keulenförmige Form der Abstrahlung in Bewegungsrichtung des Teilchens (siehe Abb.3.2). Der Öffnungswinkel der Strahlungskeule beträgt $\theta \approx \frac{1}{\gamma}$ für $\omega \approx \omega_c$ [Will].

Nicht zu unterschätzende Vorteile bietet auch die hohe Intensität der Strahlung, die sich bei entsprechend guter Strahloptik zu hoch brillanten Strahlen fokussieren lässt. Desweiteren ist die Tatsache zu erwähnen, dass die Strahlung in der Ebene der Bahn des geladenen Teilchens linear polarisiert ist.

Obwohl der Name der Strahlung den Zusammenhang mit einem Synchrotron impliziert, ist ein Synchrotron denkbar ungeeignet, um einen stabilen, dauerhaften

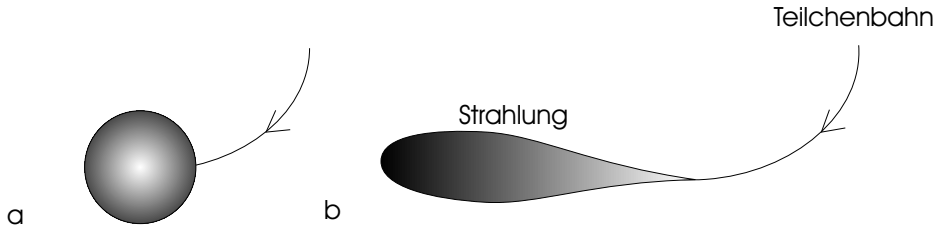


Abbildung 3.2: Abstrahlung eines auf einer Kreisbahn bewegten Ladungsträgers. **a**: nichtrelativistischer Fall, die Strahlung wird torusförmig emittiert **b**: relativistischer Fall, es ensteht eine Strahlungskeule in Vorwärtsrichtung

und zuverlässigen Röntgenstrahl zu produzieren. In einem Synchrotron wird der Elektronenstrahl bei niedriger Energie injiziert und auf konstanter Kreisbahn beschleunigt. Das bedeutet, dass sich die abgestrahlte Leistung, die von E^4 abhängt, und das Strahlungsspektrum beständig ändern. Nach Erreichen der maximalen Umlaufgeschwindigkeit, also nach relativ kurzer Zeit, geht der Elektronenstrahl wieder verloren. Zudem ist die Strahlposition relativ instabil, und eine gute Fokussierung des Strahls ist nicht möglich. Deshalb werden heutzutage für die Erzeugung von Synchrotronstrahlung Speicherringe genutzt. Eine Kette von Vorbeschleunigern bringt die Elektronen oder Positronen auf die benötigte Geschwindigkeit, mit der sie dann in den Speicherring injiziert werden. Dort zirkulieren sie bei konstanter Geschwindigkeit typischerweise mehrere Stunden, bis der Strahlstrom soweit abgenommen hat, dass über die Beschleunigerkette eine neue Injektion gestartet wird.

3.4 Der Messplatz X27b an der National Synchrotron Light Source

Die National Synchrotron Light Source (NSLS) ist die Synchrotronstrahlungsquelle des Brookhaven National Laboratory (BNL) in Upton im Bundesstaat New York in den USA. Sie betreibt zwei Ringe zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung, wobei der kleinere Ring für Experimente mit UV-Strahlung optimiert wurde, während am größeren Ring Röntgenstrahlung erzeugt und genutzt wird. Es handelt sich um eine so genannte Strahlungsquelle der zweiten Generation, was bedeutet, dass die beiden Ringe speziell für die Erzeugung von Synchrotronstrahlung entworfen wurden. Der Röntgenring wurde 1978 gebaut, hat einen Umfang von 170,1 Metern [nsls] und wird an insgesamt 56 Messplätzen als Strahlungsquelle genutzt. Er ist selbst Teil der Beschleunigerkette, da er als Synchrotron betrieben werden kann. Sobald die Elektronen auf 2,8 GeV beschleunigt sind, wird der Ring in den Speicherring-Modus geschaltet. Typischerweise zirkulieren dann in ihm 25 Elektronenpakete, die einen Strahlstrom von 280 mA mit einer Lebensdauer von etwa 20 Stunden liefern. Nach 12 Stunden wird der Ring neu befüllt. Zu diesem Zeitpunkt ist der Strahlstrom auf rund 150 mA abgesunken.

Der Messplatz X27b ist einer von drei Messplätzen, die sich den Port Nummer

27 teilen. Um einen möglichst hohen Photonenfluss zu gewährleisten, wurde die Entfernung zur Quelle mit 7,5 Metern so gering wie möglich gehalten. Das Strahlungsspektrum der Quelle ist als gepunktete Linie in Abbildung 3.3 gezeigt. Bei einer horizontalen Strahlapertur von 6 mrad beträgt die seitliche Ausdehnung des Strahlflecks am Messplatz 4,5 cm. Die vertikale Strahlapertur ist sehr gering, was zu einer Höhe des Strahlflecks von ungefähr 0,5 mm führt. Der Messplatz ist durch ein Beryllium-Fenster vom Ringvakuum getrennt. Hinter dem Berylliumfenster befinden sich ein Aluminium-Filter und ein Silizium-Filter. Der Zweck dieser Filter ist die Abschwächung vor allem der niederenergetischen Strahlung, die einen hohen Absorptionsquerschnitt hat, und der Schutz der Probe vor Schäden durch zu intensive Strahlung und Erhitzung. Die harte Röntgenstrahlung mit ihrem geringen Absorptionsquerschnitt gewährleistet eine wesentlich gleichmäßigere Belichtung der Probe. Wie aus Gleichung 3.1 und dem Absorptionsgesetz

$$I = I_0 e^{-\mu x} \tag{3.5}$$

hervorgeht, ändert sich die Intensität I_0 und damit die Absorptionsrate $\frac{dI}{dx}$ mit der Tiefe x wenig für hochenergetische Strahlung. In Abbildung 3.3 sind die Strahlungsspektren hinter den einzelnen Komponenten der Strahlführung dargestellt. Aus programmtechnischen Gründen fehlt das Spektrum für die Luftstrecke zwischen Ringvakuum und Probe. Ebenfalls nicht dargestellt ist das Spektrum hinter der Graphitmembran der Maske. Dort wird lediglich ein Prozent der Leistung absorbiert und das Spektrum ist nahezu identisch mit dem Spektrum hinter dem Silizium-Filter. Alle Spektren wurden mit dem Programmpaket XOP [Deju96] berechnet. Die von der Quelle erzeugte, über die Photonenenergien und den Raumwinkel integrierte Strahlleistung beträgt 31,5 Watt. Hinter der Graphitmembran der Maske kommen noch 5,2 Watt an, hinter der Goldschicht jedoch nur 0,5 Watt, was einem Anteil von 1,5 % der Eingangsleistung und 9,1 % der Leistung entspricht, die ohne die Goldschicht auf die Probe treffen würde. Abbildung 3.4 zeigt die Strahlungsspektren hinter dem Fenster, den Filtern und der Membran im Vergleich zu den Spektren in verschiedenen Tiefen der 1 mm dicken PMMA-Probe. In den ersten 0,1 mm werden 43 mW absorbiert, in den letzten 0,1 mm sind es 38 mW oder 88 % des Wertes für die obere Schicht. Hinter der Goldschicht der Maske beträgt die absorbierte Leistung in der obersten Schicht noch 3,5 % der Leistung, die ohne den Goldabsorber absorbiert werden würde.

In der Horizontalen ist die Ausdehnung des Röntgenstrahls groß genug, um die gesamte Breite der Probe zu belichten. Im Gegensatz dazu ist die Strahlausdehnung in der Vertikalen wesentlich kleiner als die Probenabmessung. Um eine gleichmäßige und großflächige Belichtung der Probe zu gewährleisten, wird die PMMA-Platte auf einem Halter montiert, der mit Hilfe einer Hydraulik ständig hoch- und runtergefahren wird (siehe Skizze des Messaufbaus in Abbildung 3.5). Die Maske wird ebenfalls auf dem Halter montiert, dessen integrierte Wasserkühlung sie vor Überhitzung schützen und thermisch konstante Bedingungen gewährleisten soll.

Der Abstand zwischen Maske und Probe beträgt 13 mm. Die relative Strukturverbreiterung $\Delta l/l$ aufgrund von Strahldivergenz berechnet sich damit zu 0,0017. Dieser Wert entspricht einer Verbreiterung um 0,1 μm bei einer Strukturgröße von 60 μm.

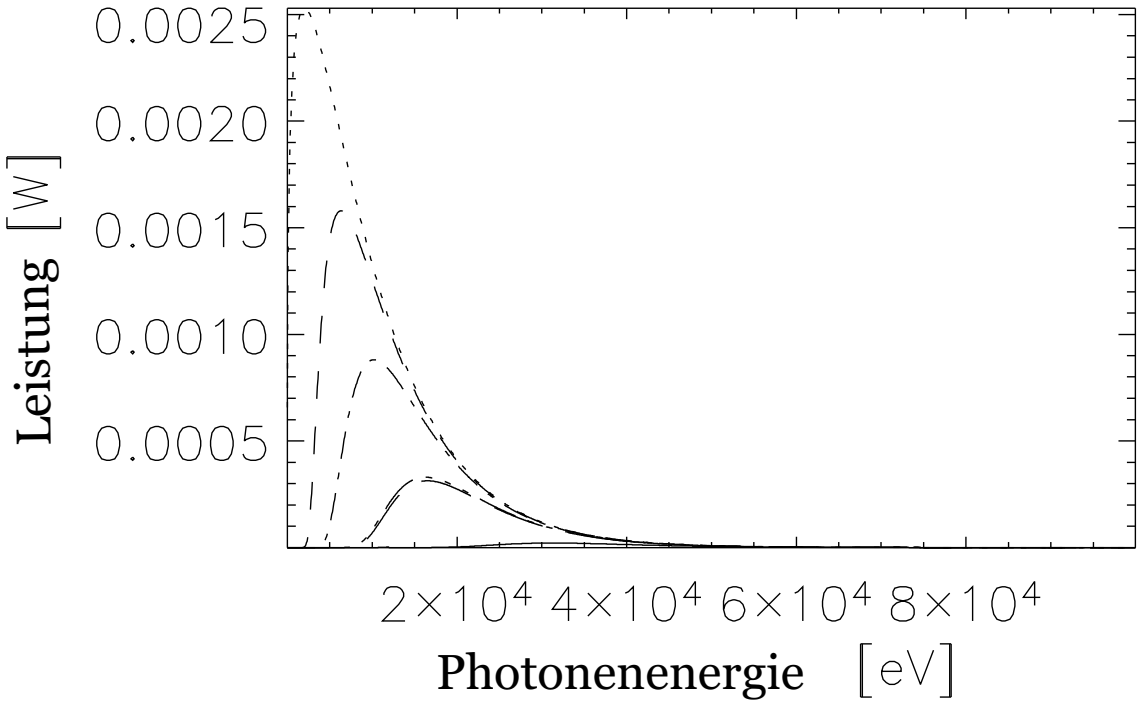


Abbildung 3.3: ... : Strahlungsspektrum (Leistung in Abhängigkeit der Photonenenergie, normalisiert auf die Ausgangsleistung) der Quelle an X27b bei einem Strahlstrom von 250 mA und einer Elektronenenergie von 2,8 GeV _ _ _: Strahlungsspektrum nach Beryllium-Fenster (0,5 mm Dicke). _._.: Strahlungsspektrum nach Aluminium-Filter (0.05 mm Dicke)und Be-Fenster. _.._..: Strahlungsspektrum nach Silizium-Filter (0,3 mm Dicke), Al-Filter und Be-Fenster. _____: Strahlungsspektrum nach Goldmaske (0,03 mm Dicke), C-Membran, Si-Filter, Al-Filter und Be-Fenster.

3.5 Belichtung und Entwicklung

Die für die Lithographie benötigte Maske wurde am Center for Advanced Microstructures and Devices (CAMD, [CAMD]) an der Louisiana State University in Baton Rouge, Louisiana, USA gefertigt. Im ersten Schritt des Herstellungsprozesses wurde die gewünschte Struktur mit Hilfe konventioneller optischer Lithographie als Chrom-Maske realisiert. Mit Hilfe der Chrom-Maske wurde dann eine 50 Mikrometer dicke SU8-Schicht belichtet, die auf einem 4 Zoll durchmessenden, 0,3 mm dicken Graphitwafer aufgebracht war. SU8 ist ein negativer Fotolack, was bedeutet, dass die belichteten Gebiete aushärten und die unbelichteten Regionen weggeätzt werden können. Nach dem Entwickeln der belichteten SU8-Schicht wurde der Wafer mit Gold bedampft, welches sich in den Lücken der SU8-Schicht ansammelt. Das umgebende SU8-Material stützt die wachsende Goldschicht und ermöglicht das Entstehen einer 30 Mikrometer dicken, kompliziert strukturierten Goldschicht, die als die eigentliche Röntgenmaske dient. Das SU8 kann durch Ätzen entfernt oder aber auf dem Wafer belassen werden, da es kaum zur Absorption beiträgt. Um die Maske montieren zu können, wird der Graphitwafer von einem Stahlring gehalten, der für

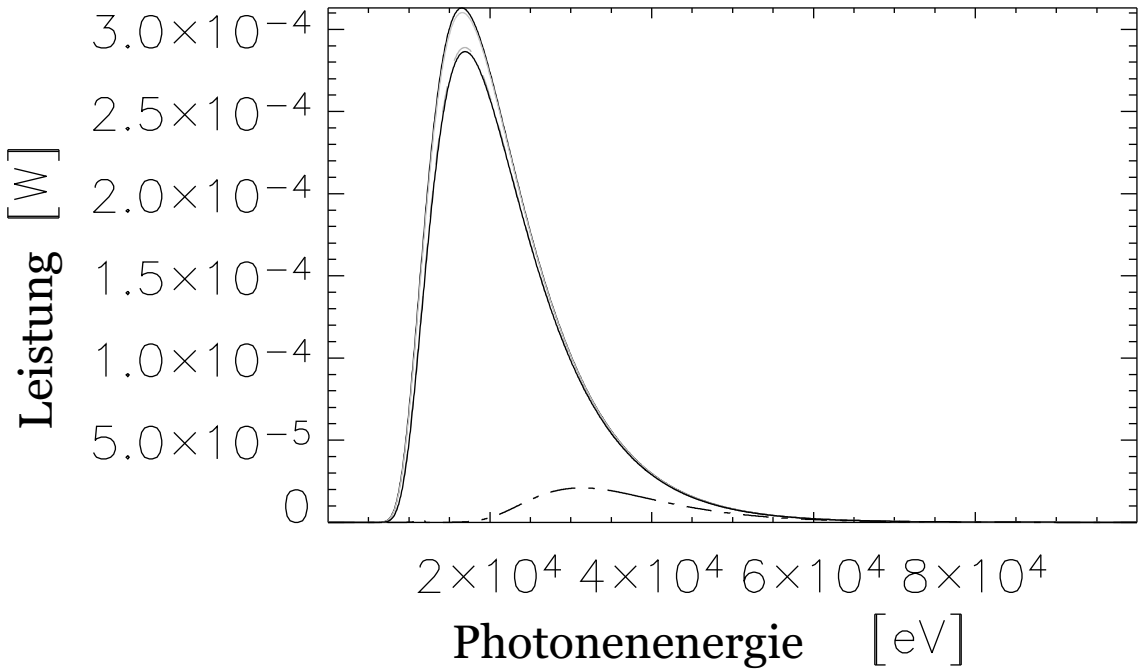


Abbildung 3.4: ... : Strahlungsspektrum (Leistung in Abhängigkeit der Photonenenergie normalisiert auf die Ausgangsleistung) hinter Beryllium-Fenster, Aluminium-Filter Silizium-Filter und Graphit-Membran. ___ (grau): Strahlungsspektrum innnerhalb der Probe in 0,1 mm Tiefe. Die beiden Kurven liegen fast aufeinander mit einem Maximalwert nahe $3,1 \cdot 10^{-4}$ W. _ _ _ (grau): Strahlungsspektrum innerhalb der Probe in 0,9 mm Tiefe. ___ (schwarz): Strahlungsspektrum hinter der Probe. Die beiden Kurven liegen fast aufeinander mit einem Maximalwert nahe $2,9 \cdot 10^{-4}$ W. _._._: Strahlungsspektrum nach Goldmaske.

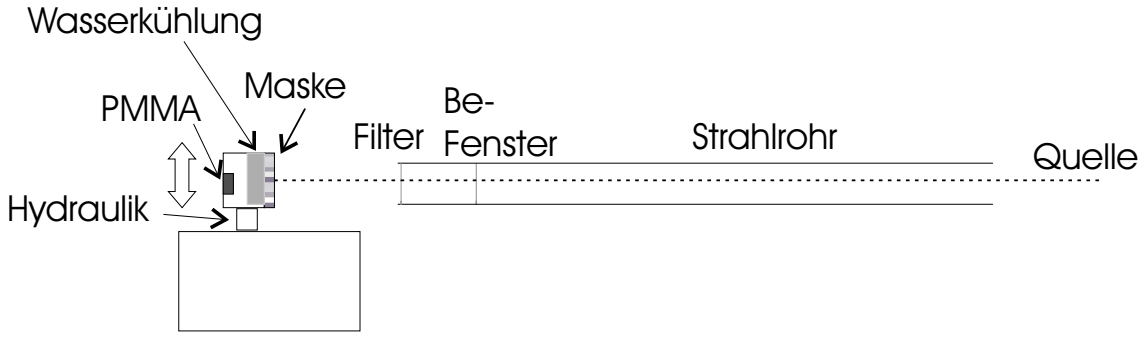


Abbildung 3.5: Experimenteller Aufbau am Messplatz X27b



Abbildung 3.6: Für die Röntgenlithographie verwendete Goldmaske. Links: Gesamtansicht Rechts: Nahansicht der vier verschieden großen Versionen der Perkolationsstruktur. Die kleinste Struktur unten links konnte nicht vollständig geschrieben werden.

die nötige mechanische Stabilität sorgt und auch die thermische Ankopplung an ein Kühlsystem erlaubt.

Auf der Maske kann maximal eine 70 mm durchmessende Region strukturiert werden. Dieses Gebiet bietet Platz für mehr als eines der gewünschten Muster. Infolgedessen wurden vier verschieden große Versionen der selben Perkolationsstruktur auf die Maske geschrieben. Als Maß für die Größe dient die Kantenlänge der kleinsten Pore. Diese beträgt für die auf der Maske realisierten Strukturen 40, 50, 60 und 80 Mikrometer. Es stellte sich jedoch heraus, dass der Maskenschreiber Probleme beim Schreiben der kleinsten Struktur hatte, die deshalb nicht vollständig ist. Abbildung 3.6 zeigt Bilder der gefertigten Goldmaske.

Als zu strukturierendes Material wurden PMMA-Platten mit einer Dicke von einem Millimeter gewählt, die von der Firma Goodfellow (Goodfellow Corporation, PA, USA) bezogen wurden. Platten von geeigneter Größe wurden in einem eigens für diese Anwendung entworfenen Probenhalter befestigt, welcher in der mechanischen Werkstatt der National Synchrotron Light Source gefertigt wurde. Die Wärmeausdehnungskoeffizienten der benutzten Materialien betragen im Temperaturbereich bis $100°C$ $70-77\cdot10^{-6}$ für PMMA, $14,1\cdot10^{-6}$ für Gold und $3-5\cdot10^{-6}$ für Graphit. Die thermische Strukturvergrößerung wird folglich von der Ausdehnung des PMMA bestimmt. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Erwärmung $50°C$ nicht überschritten hat. Damit ergibt sich eine maximale relative Ausdehnung von $\Delta l/l = 0,00385$. Bei einer Strukturbreite von 60 μm entspricht der Wert einer Ausdehnung um 0,23 μm

Für die Einstellung der Parameter für die Belichtung der PMMA-Platten und die Entwicklung der belichteten Platten gibt es nur grobe Vorgaben. Jeder Probentyp erfordert eine erneute empirische Annäherung an optimale Versuchsbedingungen. Schon allein die verschieden großen Perkolationsstrukturen auf der Maske entwickeln sich unter denselben Bedingungen nicht gleich gut. Eine weitere Schwierigkeit liegt

in der breiten Porengrößenverteilung innerhalb der einzelnen Perkolationsstrukturen. Größere Poren werden schneller und besser herausgeätzt als kleine Poren und Kanäle. Zusätzlich wird eine gleichmäßige Entwicklung durch genau jene Eigenschaften verhindert, die später an den Proben untersucht werden sollen: Ab einer bestimmten Ätztiefe spielen die Transporteigenschaften des Flusssystems eine wichtige Rolle. Das gelöste PMMA muss abtransportiert und frische Entwicklerlösung zugeführt werden. Innerhalb des Porennetzwerkes gibt es jedoch Sackgassen, in denen der Fluss stagniert und Kanäle, deren Flusswiderstand so groß ist, dass die Strömung hauptsächlich durch alternative Kanäle läuft. An diesen Stellen sind die Poren nach dem Entwicklungsprozess weniger tief in das Material eingegraben. Leider ist es nicht möglich, den Entwicklungsprozess so lange fortzusetzen, bis die maximale Ätztiefe an allen belichteten Stellen der Probe erreicht ist. Der limitierende Faktor für die Dauer des Entwicklungsbades ist die Tatsache, dass sich einzelne Stege an Stellen, die bereits durchentwickelt sind, ablösen und aufgrund elektrostatischer Kräfte von anderen Stegen angezogen werden, wie es in Abbildung 3.7 gezeigt ist. Dies geschieht zuerst an den äußeren Seitenflächen, an denen das Lösungsmittel nicht nur von oben, sondern auch seitlich angreifen kann. Weitere Beispiele für Fehlentwicklungen, die in Abbildung 3.7 zu sehen sind, sind Proben mit zerstörter Oberfläche und Proben, deren Strukturen abgerundet sind. Es hat sich gezeigt, dass die besten Ergebnisse bei einer möglichst kurzen Entwicklungszeit erzielt werden konnten. Dies bedeutet zum einen eine relativ hohe Strahlungsdosis von 38-42 A min bei der Belichtung, was einer Belichtungsdauer von etwa 10-14 Stunden entspricht, und zum anderen eine hohe Konzentration von MIBK im Lösungsmittelgemisch. Als Lösungsmittel wurde eine Mischung von 30 % MIBK in 70 % Ethanol verwendet.

Nach der Belichtung wurden die einzelnen Perkolationsstrukturen zunächst mit passgenauen PMMA-Scheiben hinterklebt, die als Substrat für die Stege der Strukturen dienen sollen. PMMA ist dabei das ideale Trägermaterial, weil es die selben Materialeigenschaften wie das strukturierte Teil hat. Da die Entwicklung im Wärmebad stattfindet, werden so Verspannungen aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten vermieden. Auch für die NMR-Messungen ist die Verwendung gleicher Materialien als Substrat und Resist von Vorteil, da ein Übergang zwischen Materialien mit unterschiedlichen Suszeptibilitäten die Bildqualität verschlechtert und ein Übergang zwischen Materialien mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften wie Rauhigkeit und Wärmeleitfähigkeit das Flussbild stören kann. Als Kleber wurde MMA bei Raumtemperatur verwendet, das Monomer des PMMA. Die frisch geklebte Probe wurde für 12-14 Stunden mit Bleigewichten von etwa 4 kg beschwert. Ideal wäre ein instantan fester Kleber gewesen, da das strahlengeschädigte PMMA mit der Zeit wieder auszuheilen beginnt. Leider konnte kein solcher Kleber gefunden werden. Experimente mit Methylenchlorid, Alpha-Cyanoacrylatester oder mit einem Spin-Coater aufgebrachter zähflüssiger Lösung von PMMA in MIBK als Klebemittel haben deutlich schlechtere Resultate erbracht.

Zum Entwickeln wurde die Platte in ein Becherglas mit dem auf 33° C erwärmten Lösungsmittelgemisch getaucht. Die Zirkulation des Lösungsmittels wurde durch einen Magnetrührer gewährleistet. Innerhalb weniger Minuten waren die breiten belichteten Streifen, die die einzelnen Strukturen umgeben, soweit durchentwickelt,

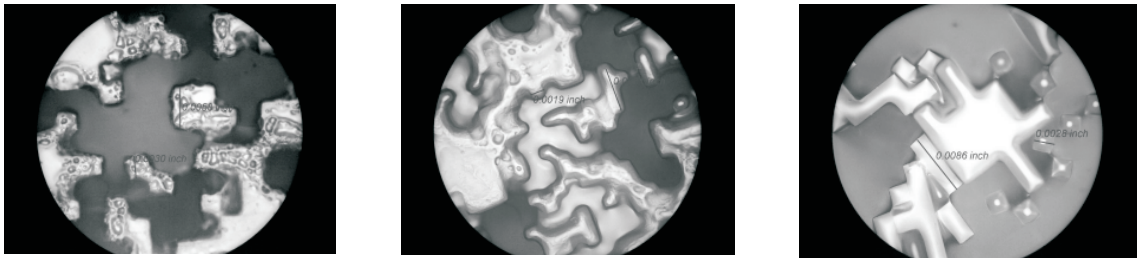


Abbildung 3.7: Mikroskopaufnahmen von schlecht entwickelte Proben. Links: starke Blasenbildung auf der Oberfläche. Mitte: Abrundung der Ecken und Kanten und ungleichmässige Tiefenentwicklung. Rechts: Ablösung einzelner Stege.

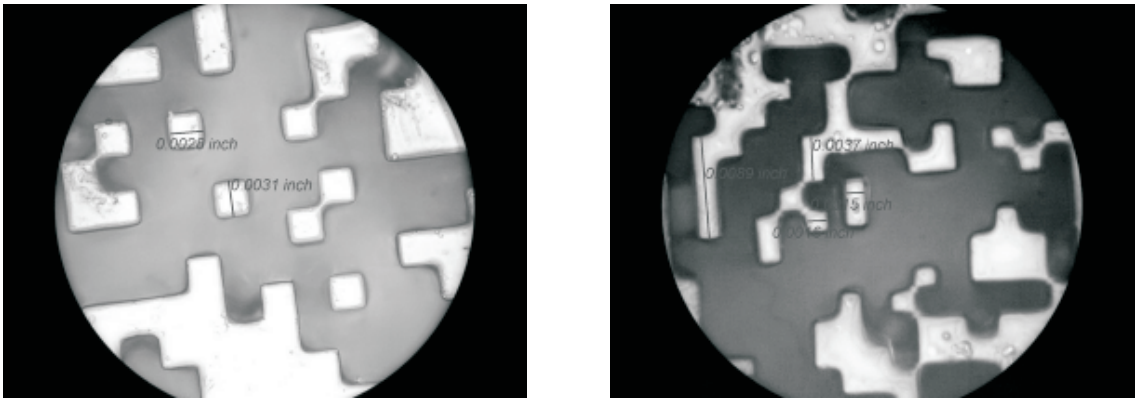


Abbildung 3.8: Mikroskopaufnahmen von gut entwickelte Proben. Links: Kleinste Porengröße 80 μm. Rechts: Kleinste Porengröße 60 μm.

dass die vier Einzelteile vom Rahmen getrennt wurden. Um das unkontrollierte Herumtreiben der Plättchen zu verhindern, mussten diese in der Strömung fixiert werden. Das war am besten zu realisieren, indem ein Draht auf die Rückseite des Trägerplättchen angeklebt wurde. Dieser etwa 10 cm lange Draht wurde am anderen Ende zum Haken gebogen und über dem Rand des Becherglases eingehakt. Das untere Ende war so geformt, dass die belichtete Fläche der Plättchen nach unten in Richtung des Rührstäbchens zeigte. Die gesamte Entwicklungsdauer lag bei 10-20 Minuten. Der Entwicklungsprozess wurde nicht durch Infra- oder Ultra-Schall unterstützt. Die Benutzung der vorhandenen Ultraschallanlage brachte keine Vorteile und die Wahrscheinlichkeit von durch den Ultraschall verursachten Haarrissen im PMMA ist sehr groß. In Abbildung 3.8 sind Bilder von vergleichsweise gut entwickelten Proben zu sehen. Es muss jedoch erwähnt werden, dass auch hier bis zu einem gewissen Grad eine ungleichmäßige Tiefenentwicklung und das Ablösen weniger Stege im Randbereich der Probe auftrat. Die Abmessungen der Strukturen unterscheiden sich um wenige μm von den Abmessungen der Maske. Berechnete Abweichungen infolge von Strahldivergenz und Wärmeausdehnung liegen deutlich unter diesem Wert, so dass der Kontrast der Entwickler/Resist-Kombination die wahrscheinlichste Ursache für die Abweichung ist.

Kapitel 4

Hydrodynamik in Porennetzwerken

Eine Flüssigkeit in einem porösen Medium kann durch die Wirkung äußerer Kräfte in Bewegung versetzt werden. Sobald ein Gleichgewicht zwischen antreibenden Kräften und den bremsenden (Reibungs-)Kräften besteht, stellt sich eine stationäre Strömung ein. Im Folgenden soll der Fall stationärer Strömung in einfachen und komplexen Anordnungen von Flusskanälen diskutiert werden.

4.1 Grundlagen der Hydrodynamik

Das Verhalten hydrodynamischer Systeme wird durch drei Grundgleichungen beschrieben [Schl], welche die Massenerhaltung, die Impulserhaltung und die Energieerhaltung beschreiben.

Die Kontinuitätsgleichung, welcher die Massenerhaltung zugrunde liegt, lautet

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0, \tag{4.1}$$

wobei ρ für die Dichte, $\vec{v}$ für die Geschwindigkeit und t für die Zeit steht. Sie besagt, dass die Massenänderung in einem Volumenelement durch Ein- oder Ausfluss über die Grenzflächen des Elementes kompensiert werden muss. Im Falle einer inkompressiblen Flüssigkeit und der Abwesenheit von Quellen und Senken reduziert sich Gleichung 4.1 auf

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0. \tag{4.2}$$

Die Annahme der Inkompressibilität ist für Wasser als Flüssigkeit über einen weiten Druckbereich gerechtfertigt. Im Folgenden soll daher stets von einer inkompressiblen Flüssigkeit ausgegangen werden.

Die Bewegung eines Flüssigkeitselements wird durch die Kräfte verursacht, die an diesem Element angreifen. Dies sind in der Regel Trägheitskräfte, Reibungskräfte,

Druckgradientenkräfte und äußere Kräfte wie z.B. die Schwerkraft. In Flüssigkeiten können Kräfte auch tangential, also als Scherkraft, übertragen werden. Die Schubspannung $\boldsymbol{\tau}$ ist dabei proportional dem Geschwindigkeitsgradienten. Die Elemente des Schubspannungstensors errechnen sich aus:

$$\tau_{ij} = \eta \frac{dv_i}{dx_j} \qquad i,j = x,y,z. \tag{4.3}$$

Der Proportionalitätsfaktor η wird als dynamische Viskosität bezeichnet und ist ein Maß für die Zähigkeit der Flüssigkeit. Für anisotrope Flüssigkeiten besitzt auch η Tensorform. Für Wasser ist η jedoch ein Skalar, und Gleichung 4.3 ist in der angegebenen Form gültig. Die Viskosität ist temperaturabhängig. Für Flüssigkeiten kann in guter Näherung ein Arrheniusgesetz angenommen werden[Gert] :

$$\eta = Ae^{\frac{B}{T}}, \tag{4.4}$$

wobei T die Temperatur angibt und A und B Konstanten sind. Von der Viskosität hängt auch die Reibungskraft

$$F_R = \eta \nabla^2 \vec{v} \tag{4.5}$$

ab. Die Navier-Stokes-Gleichung, welche die Impulserhaltung beschreibt, setzt sich daher wie folgt zusammen [Schl]:

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} - \eta \nabla^2 \vec{v} + \nabla p - \vec{f} = 0. \tag{4.6}$$

In dieser Gleichung steht p für den Druck, und f bezeichnet die auf das Einheitsvolumen bezogenen äußeren Kräfte. Im Allgemeinen ist die Navier-Stokes-Gleichung elliptischen Typs und nur in Spezialfällen analytisch lösbar.

Die Navier-Stokes Gleichung berücksichtigt vor allem mechanische Prozesse. Um eine vollständige Energiegleichung aufzustellen, müssen auch thermodynamische Energien berücksichtigt werden. Die auf das Einheitsvolumen bezogene Gesamtenergie e setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie $e_{kin} = \frac{1}{2}\rho v^2$, der potentiellen Energie ψ und der inneren Energie e_i des Systems. Energie kann zu- oder abgeführt werden durch Wärmeleitung und Dissipation. Die Energiegleichung nimmt dann folgende Form an [Schl]:

$$\frac{de}{dt} = -\nabla(p\vec{v}) + \nabla(\boldsymbol{\tau}\vec{v}) - \nabla\vec{q}, \tag{4.7}$$

wobei $\vec{q}$ für den Wärmestromdichtevektor steht. Wärmeleitung und Energiedissipation durch Reibung finden vor allem an Grenz- und Oberflächen statt und können in der Regel bei kleinen Oberflächen zu Volumen Verhältnissen eines Flüssigkeitsleiters vernachlässigt werden. Für die Berechnung eines Flussfeldes reicht dann die Lösung der Navier-Stokes Gleichung.

Die aufgeführten Gleichungen behandeln den Fall der laminaren Strömung. Tritt Turbulenz auf, entstehen Verwirbelungen, für deren Erzeugung Energie aufgebracht werden muss. Ob sich ein Flusssystem laminar oder turbulent verhält, lässt sich anhand der Reynolds-Zahl Re abschätzen [Gert]:

$$Re = \frac{\rho l v}{\eta}. \tag{4.8}$$

Die Reynoldszahl beschreibt das Verhältnis von Trägheitskäften zu Reibungskräften. l bezeichnet hier eine typische Dimension der betrachteten Konfiguration. Im Falle einer Rohrströmung ist dies der Rohrdurchmesser. Zwei Flusskonstellationen können als äquivalent betrachtet werden, wenn die entsprechenden Reynoldszahlen gleich sind. Eine grobe Abschätzung besagt, dass Turbulenz in einer Strömung in glatten Rohren mit kreisförmigem Querschnitt bei Werten $Re > 2300$ auftritt. Unter anderen Bedingungen liegt der Übergang in der Regel bei Werten zwischen 1000 und 3000 [Tuck]. Ist $Re \ll 1$ tritt viskoser Fluss auf, zu dessen Beschreibung Trägheitskräfte vernachlässigt werden können.

An rauen Oberflächen kommt es zu zusätzlichen Energieverlusten und somit zu einem Druckabfall Δp, der für Rohre mit kreisförmigem Querschnitt durch das Rohrreibungsgesetz von Darcy und Weisbach beschrieben werden kann [Tuck]:

$$\Delta p = \lambda \frac{l\rho}{2d} \overline{v}^2. \tag{4.9}$$

l ist die Länge des Rohres, d sein Durchmesser, $\overline{v}$ die Durchschnittsgeschwindigkeit der Flüssigkeit und λ ein Parameter, der von der Reynoldszahl und der relativen Rauigkeit k/d abhängt, wobei k die Rauigkeitshöhe und d den Rohrdurchmesser bezeichnet. Im Fall laminarer Strömungen ist λ nicht stark rauigkeitsabhängig. Für vollausgebildete laminare Rohrströmung kann λ folgendermaßen genähert werden [Tuck]:

$$\lambda = \frac{64}{Re}. \tag{4.10}$$

4.2 Lösungen für einfache Geometrien

Um die Navier-Stokes Gleichung lösen zu können, müssen Randbedingungen vorgegeben werden, die die Integrationskonstanten der Differenzialgleichung definieren. Im Allgemeinen wird dabei die *no-slip Randbedingung* angesetzt. Diese besagt, dass die Fließgeschwindigkeit an Grenzflächen zu fester Materie Null ist. Für eine Strömung in einem zweidimensionalen Kanal mit Durchmesser $2R$ und gegebener Druckdifferenz Δp über die Länge l lautet die Lösung für die Geschwindigkeitsverteilung [Gert]:

$$v(x) = \frac{\Delta p}{2\eta l}(R^2 - x^2). \tag{4.11}$$

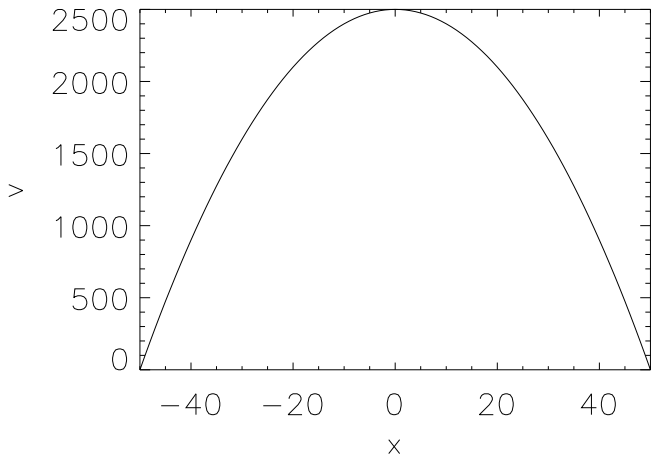


Abbildung 4.1: Geschwindigkeitsverteilung für Fluss in einem zweidimensionalen Kanal. Die Skalen zeigen willkürliche Einheiten.

Diese Lösung beschreibt ein parabelförmiges Geschwindigkeitsprofil, wie es in Abbildung 4.1 gezeigt ist. Der Volumenstrom $\dot{V}$ beträgt:

$$\dot{V} = \frac{2R^3 \Delta p}{3\eta l}. \tag{4.12}$$

Beim Übergang von zweidimensionalen zu dreidimensionalen Geometrien ist das Rohr mit kreisförmigem Querschnitt der am einfachsten zu berechnende Flüssigkeitsleiter. Das sich ausbildende Geschwindigkeitsprofil hat die Form eines Rotationsparaboloids [Gert]

$$v(r) = \frac{\Delta p}{4\eta l}(R^2 - r^2), \tag{4.13}$$

und der Volumenstrom berechnet sich zu:

$$\dot{V} = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8\eta l}. \tag{4.14}$$

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kanalstrukturen weisen einen rechteckigen Querschnitt auf. Da das Geschwindigkeitsprofil experimentell nur grob aufgelöst werden kann, soll im Folgenden nur der Volumenstrom diskutiert werden. Er beträgt für einen rechteckigen Querschnitt [Scha]

$$\dot{V} = \frac{\Delta p a A^2}{2\eta l} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a}{\alpha_i^5} \left(\frac{\alpha_i}{a} - \tanh \frac{\alpha_i}{a} \right). \tag{4.15}$$

In dieser Gleichung bezeichnet A die Querschnittsfläche, a das Verhältnis von Breite zu Höhe ($0 < a \leq 1$), und α_i ist definiert als $\alpha_i = \frac{2i-1}{2}\pi$. Gleichung 4.15 kann genähert werden durch [Scha]

$$\dot{V} = \frac{\Delta p a A^2}{8(1+a)^2 \eta l}. \tag{4.16}$$

Das Aspektverhältnis einer Struktur ist definiert als das Verhältnis von Höhe zu Breite. Für Strukturen mit sehr hohem Aspektverhältnis, also kleinem a, kann als Näherung auch der Volumenstrom eines zweidimensionalen Kanals multipliziert mit der Höhe h des Kanals

$$\dot{V} = \frac{h d^3 \Delta p}{12 \eta l} \tag{4.17}$$

mit d als Breite angesetzt werden. Die Rechtfertigung dieser Näherung liegt in der Tatsache, dass der so berechnete Volumenstrom für hohe Aspektverhältnisse sehr gut reproduziert wird. Dies ist in den Abbildungen 4.2 bis 4.7 verdeutlicht: Abbildung 4.2 zeigt den nach den Gleichungen 4.15, 4.16 und 4.17 berechneten Volumenstrom in Abhängigkeit vom Parameter a, während Abbildung 4.3 die Abweichung der Näherungen zur exakten Gleichung 4.15 verdeutlicht. Wird die mit Gleichung 4.15 berechnete Kurve als $F1$ bezeichnet, so ist die aufgetragene Abweichung ΔF einer Kurve F von $F1$ aus $\Delta F = (F1 - F)/F1$ ermittelt worden. Anhand der Abbildung lässt sich feststellen, dass Gleichung 4.16 eine gute Näherung für große Werte von a ist, wohingegen Gleichung 4.17 für kleine Werte von a angesetzt werden kann. Verdeutlicht wird dieser Sachverhalt noch einmal in den Abbildungen 4.4 und 4.5, in denen die Kurvenverläufe und Abweichungen speziell für kleine a gezeigt sind. In Abbildung 4.6 sind die Verläufe der Volumenströme für kleine a auf ihren jeweiligen Maximalwert normiert dargestellt. Die Abweichungen der Kurven liegen jetzt in der Größenordnung von wenigen Prozent. Dies bedeutet, dass in diesem Bereich beide Näherungen die Abhängigkeit des Volumenstroms von a hinreichend korrekt wiedergeben, falls der Absolutwert des Volumenstroms keine Rolle spielt. Näherung 4.17 gibt zudem den Volumenstrom auch quantitativ annähernd korrekt wieder. Für $a > 0,1$ kann die Näherung 4.17 weder den Verlauf noch die Amplitude des Volumenstroms mit hinreichender Genauigkeit beschreiben, während Näherung 4.16 den Kurvenverlauf über den gesamten Wertebereich von $0 < a \leq 1$ qualitativ gut aber quantitativ leicht abweichend beschreibt.

4.3 Strömung in komplexen Systemen

Die Lösung der hydrodynamischen Gleichungen 4.2, 4.6 und 4.7 ist nur in wenigen Fällen einfacher Randbedingungen analytisch möglich. Die geometrisch komplexen Randbedingungen in verzweigten Flusssystemen erfordern alternative Lösungsstrategien. Im Folgenden sollen drei Ansätze aufgezeigt werden, die eine (näherungsweise) Behandlung des Problems ermöglichen. Zur Berechnung des *integralen Massenstroms* werden lediglich mittlere Eigenschaften der Struktur benötigt.

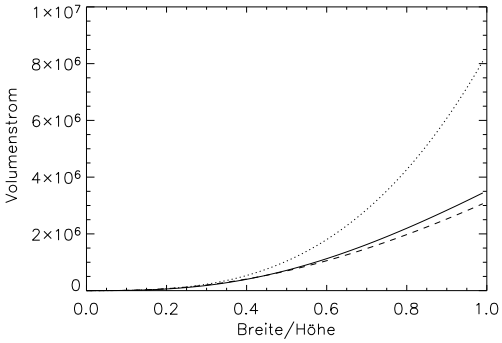


Abbildung 4.2: Volumenströme (willkürliche Einheiten) in Rechteckkanälen in Abhängigkeit vom Verhältnis Breite zu Höhe. Durchgezogene Linie: berechnet nach Gleichung 4.15, gepunktete Linie: berechnet nach Gleichung 4.17, gestrichelte Linie: berechnet nach Gleichung 4.16.

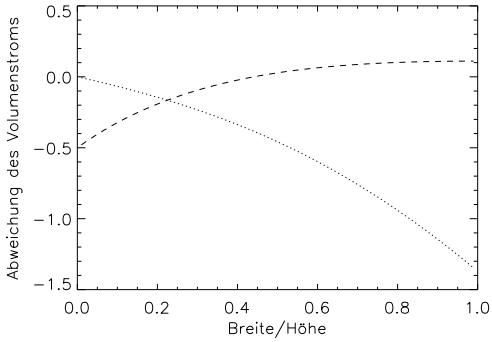


Abbildung 4.3: Normierte Abweichung der Kurven von Gleichung 4.15 , Gepunktet: Gleichung 4.17, Gestrichelt: Gleichung 4.16

Detaillierte Kenntnisse der mikroskopischen Struktur des Flussnetzwerkes sind nicht notwendig. Um die lokalen Geschwindigkeiten zu berechnen, kann das Kanalsystem durch ein Netzwerk äquivalenter *fluidmechanischer Widerstände* ersetzt werden. Durch Anwendung der Knoten- und Maschenregeln wird daraus analog zur Elektrodynamik die Stromverteilung berechnet. Der dritte hier beschriebene Ansatz basiert auf *numerischen Lösungsverfahren* der Differenzialgleichungen. Dieser Ansatz wurde auch zur Berechnung des Strömungsfeldes innerhalb des Perkolationsclusters verwendet.

4.3.1 Integraler Massenstrom

Die Schwierigkeiten in der Berechnung der exakten Stromverteilung in komplexen Porennetzwerken werden häufig dadurch umgangen, dass lediglich der integrale Massentransport über das Netzwerk berechnet wird. Diese Größe ist zudem experimentell wesentlich einfacher zugänglich als ortsaufgelöste Geschwindigkeitskarten. Als Grundlage für die Berechnungen dient das empirische Gesetz von Darcy, welches Mitte des 19. Jahrhunderts entwickelt wurde, um den Transport von Grundwasser durch poröse Gesteine zu beschreiben [Sahi]:

$$\bar{\vec{v}} = -\frac{\mathbf{K}}{\eta}\left(\nabla p - \rho\vec{g}\right). \tag{4.18}$$

Hier bezeichnet $\bar{\vec{v}}$ die mittlere Geschwindigkeit und ∇p den Druckgradienten. $\mathbf{K}$ ist der Tensor der Permeabilität des Mediums, welcher sich für isotrope Medien zu einem Skalar reduziert. Die Permeabilität ist eine Größe, die dem Inversen des integralen Flusswiderstands des gesamten Systems proportional ist. Sie kann durch

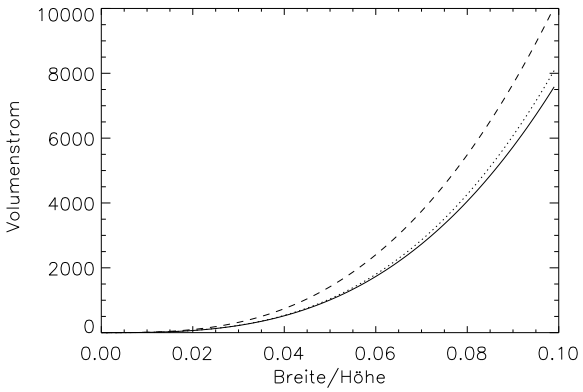


Abbildung 4.4: Analog Abbildung 4.2, anderer Skalenbereich

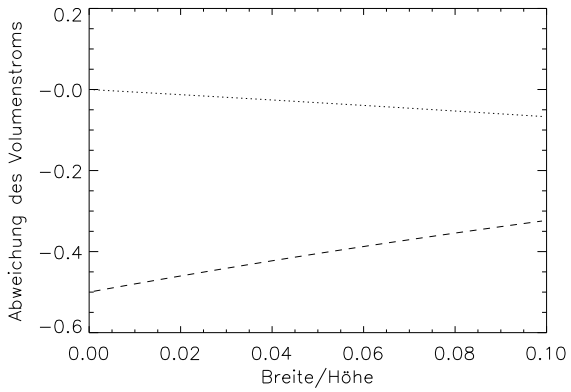


Abbildung 4.5: Analog Abbildung 4.3, anderer Skalenbereich

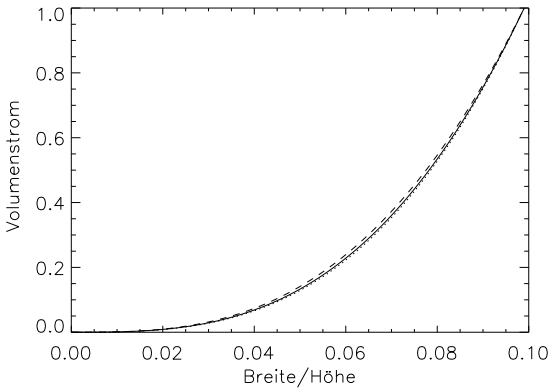


Abbildung 4.6: Kurven aus Abbildung 4.4, auf ihren jeweiligen Maximalwert normiert.

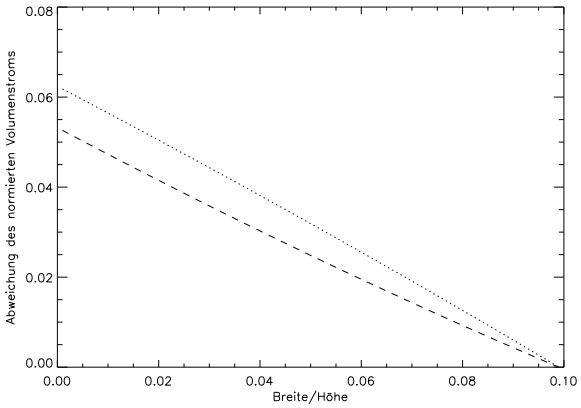


Abbildung 4.7: Abweichung der auf den Maximalwert normierten Kurven von Gleichung 4.15: Gepunktet: Gleichung 4.17, Gestrichelt: Gleichung 4.16

Messung des Massentransports in Abhängigkeit vom Druckgradienten, aber auch durch NMR Relaxationsmessungen bestimmt werden [Seev66] [Keny98]. Eine theoretische Herleitung der Größe erweist sich hingegen als schwierig [Reye99] [Teod97]. Das Gesetz von Darcy stellt eine sehr vereinfachte Beschreibung des Transportprozesses dar. Obwohl diverse Modifikationen vorgeschlagen worden sind, konnte bisher kein universell gültiges Transportgesetz entwickelt werden.

Bei der Untersuchung von Fluss durch Sandstein kamen Mansfield und Issa zu dem experimentellen Befund, dass das Gesetz von Darcy nur global über die gesamte Probe, nicht aber lokal erfüllt ist [Mans94] [Mans96I] [Mans96II]. Obwohl die Voxelgröße in ihrem Experiment groß gegenüber dem mittleren Porendurchmesser war, beobachteten sie eine Variation der mittleren Geschwindigkeit über die Voxel. Die Geschwindigkeitskarten waren zudem unter äquivalenten Versuchsbedingungen nicht reproduzierbar, was eine stochastische Variation des Flussnetzwerkes bedeuten würde. Darüber hinaus stellten sie anstelle des erwarteten quadratischen Zu-

sammenhangs zwischen der Varianz der Geschwindigkeit $a^2 = \sum_1^N (v - \bar{v})^2/N$ und der mittleren Geschwindigkeit $\bar{v}$ einen linearen Zusammenhang fest, der mit der Mansfield-Issa-Gleichung [Mans96I]

$$a^2 = \frac{K\bar{v}}{\rho \Delta V} \tag{4.19}$$

beschrieben werden kann, wobei ΔV für das Voxelvolumen steht. Die Herleitung dieses Zusammenhangs erfolgt unter Einbeziehung stochastischer Effekte auf die Fließgeschwindigkeit [Mans96I]. Mansfield und Issa leiteten zudem eine ähnliche Gleichung durch Postulierung nicht dissipativer Flusskanäle zwischen den einzelnen Voxeln her [Mans96II].

Geschwindigkeitsmessungen in Sandstein sind experimentell sehr schwierig, sodass nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Ergebnisse zum Teil unter dem Einfluss von Luftblasen oder losen Teilchen in der Struktur zu Stande gekommen sind. Weitere mögliche Fehlerquellen, die von den Autoren jedoch nicht diskutiert werden, sind der pulsierende Fluss, der durch die Verwendung von Pumpen entsteht, oder veränderte Anfangsbedingungen durch den Anlauf des Pumpmechanismus. Aus diesen Gründen sind die experimentellen Befunde von Issa und Mansfield stark umstritten.

4.3.2 Fluidische Netzwerke

Die Berechnung der hydrodynamischen Differenzialgleichungen mit den Randbedingungen komplexer Geometrien sind erst mit der Entwicklung leistungsfähiger Rechner möglich geworden. Zuvor wurde versucht, das Problem durch Einführung fluidmechanischer Äquivalente zu elektrischen Widerstandsnetzwerken zu beschreiben [Scha]. Als Potenzial wird meistens der Druck eingeführt. Diese Definition birgt jedoch das Problem, dass das Produkt der Druckdifferenz (äquivalent der Spannung) mit dem Massenstrom $\dot{m}$ (äquivalent dem Strom) nicht der Leistung entspricht. Ein geeigneteres Potenzial ist die Entropieänderung längs einer Stromlinie, jedoch soll im Folgenden trotzdem der Druck als Potenzial angenommen werden. Als Widerstand ist dann der Quotient von Druckdifferenz zu Massenstrom definiert [Scha]:

$$R = \frac{\Delta p}{\dot{m}}. \tag{4.20}$$

Bei kompressiblen Flüssigkeiten und Gasen müssen zusätzlich Kapazitäten eingeführt werden, und bei oszillierenden Druckdifferenzen treten Induktivitäten auf, welche die Trägheit der Strömung gegenüber Geschwindigkeitsänderungen aufgrund von Druckänderungen beschreiben. Nach Aufstellen eines Ersatzschaltbildes für die vorhandenen Strukturelemente kann der Massentransport durch Anwenden der Knoten- und Maschenregeln bestimmt werden. Für Flüssigkeitsleiter mit rechteckigem Querschnitt beträgt der Widerstand

$$R = \frac{\eta l}{\rho A^2} \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{a}{\alpha_i^5} \left(\frac{\alpha_i}{a} - \tanh \frac{\alpha_i}{a} \right) \right)^{-1}. \tag{4.21}$$

In der Näherung für hohe Aspektverhältnisse gemäß Gleichung 4.17 ergibt sich der Widerstand zu:

$$R = \frac{12\eta l}{A^2 a} = \frac{12\eta l}{b^3 h}. \tag{4.22}$$

Er hängt von der Länge des Rohrstückes l, vom Inversen der Höhe h und vom Inversen der dritten Potenz der Breite b ab. Die starke Abhängigkeit von b entspringt der Tatsache, dass in der angenommenen Näherung $b \ll h$ und $b \ll l$ erfüllt sein müssen.

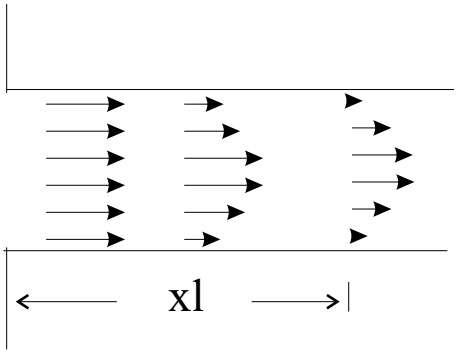


Abbildung 4.8: Idealisierte Entwicklung des Strömungsprofils an einer stufenförmigen Querschnittsverengung. Ein gleichförmiges Geschwindigkeitsprofil entwickelt sich über die Einlauflänge x_l stetig zu einem parabelförmigen Geschwindigkeitsprofil.

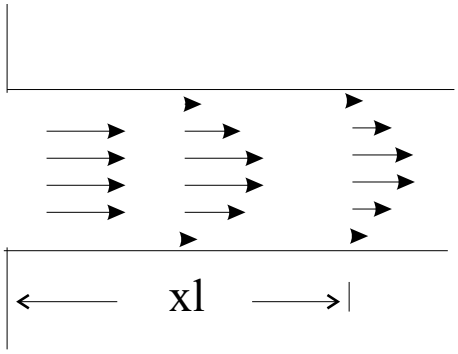


Abbildung 4.9: Realistischere Entwicklung des Strömungsprofils an einer stufenförmigen Querschnittsverengung mit scharfen Kanten. An den Kanten kommt es zur Strahlablösung. Die Einlauflänge vergrößert sich im Vergleich zu einer Struktur mit abgerundeten Kanten.

Die Widerstände nach Gleichung 4.22 gelten nur für vollausgebildete laminare und gradlinige Strömungen. Krümmungen, Verzweigungen und Querschnittsänderungen, an denen sich die Geschwindigkeitsverteilung der Strömung ändert, müssen gesondert behandelt werden. Hier kann es zu zusätzlichen Druckverlusten durch Strahlab-

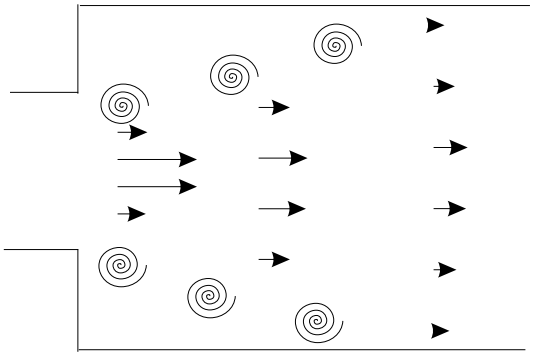


Abbildung 4.10: Strömungsprofile an einer stufenförmigen Querschnittserweiterung (Stufendiffusor). Die plötzliche Querschnittserweiterung führt zu Verwirbelungen nahe der Kante.

lösungen oder Wirbelbildung kommen. Desweiteren entstehen Druckverluste durch den Prozess der Anpassung des Geschwindigkeitsprofils an die veränderte Geometrie. Tritt eine stufenförmige starke Verengung des Querschnitts auf, so kann das Eingangsprofil der Strömung als ein Profil konstanter Geschwindigkeit genähert werden. Abbildung 4.8 verdeutlicht die Entwicklung des Geschwindigkeitsprofils. Nach einer Einlauflänge x_l stellt sich die durch die Geometrie des engeren Kanalabschnitts vorgegebene parabelförmige Geschwindigkeitsverteilung ein. Die Einlauflänge hängt vom hydraulischen Durchmesser D_h des Kanals und der Reynoldszahl ab [Tuck]:

$$x_l = D_h a Re^b. \tag{4.23}$$

Der hydraulische Durchmesser wird aus dem Verhältnis der vierfachen Fläche A zum Umfang U der Struktur gebildet [Tuck]:

$$D_h = \frac{4A}{U}. \tag{4.24}$$

Die empirischen Konstanten a und b hängen von der Strömungsart und der Rauigkeit des Kanals ab. Für laminare Strömung gilt $b = 1$. Dem Parameter a werden in der Literatur verschiedene Werte zugeordnet, die jedoch meist im Bereich zwischen 0.055 bis 0.065 liegen. Die Einlauflänge laminarer Strömung beträgt demnach [Tuck]

$$x_l \approx 0.06 D_h Re. \tag{4.25}$$

Ein stetiger Übergang zwischen der konstanten Geschwindigkeitsverteilung und dem parabelförmigen Profil tritt nur auf, wenn die Kanten an der Übergangsstelle abgerundet sind. An scharfen Kanten löst sich die Strömung von der Wand. Abbildung 4.9 illustriert diesen Effekt. Resultierend sind ein größerer Druckverlust und eine längere Einlauflänge.

Hinter einer stufenförmigen Erweiterung des Flusskanals, wie sie in Abbildung 4.10 skizziert ist, tritt ebenfalls eine Strahlablösung auf. Es können sich Verwirbelungen ausbilden, welche einen zusätzlichen Druckabfall verursachen. Dieser Effekt tritt bereits bei Öffnungswinkeln von 8° auf und kann bei stufenförmigen Öffnungen mit einem Öffnungswinkel von 90° als gegeben betrachtet werden. Die Einlauflänge beträgt [Tuck]

$$x_l \approx 10 D_h, \tag{4.26}$$

wobei der Durchmesser des erweiterten Kanals anzusetzen ist. Weitere Elemente eines fluidischen Netzwerkes, an denen sich das Strömungsprofil ändert, sind Krümmungen des Flusskanals und Verzweigungen des Netzwerkes. Die Theorie der fluidischen Widerstände beschreibt derartige Elemente durch eine komplexe Kombination von Einzelwiderständen, sodass theoretisch die Verteilung des Massentransports durch die einzelnen Komponenten berechnet werden kann. Dieser Formalismus beschreibt jedoch den Effekt der Trägheit nicht adäquat [Alme99] [Cost99]: In stark verzweigten Geometrien, zum Beispiel porösen Objekten mit hoher Porosität, hängt

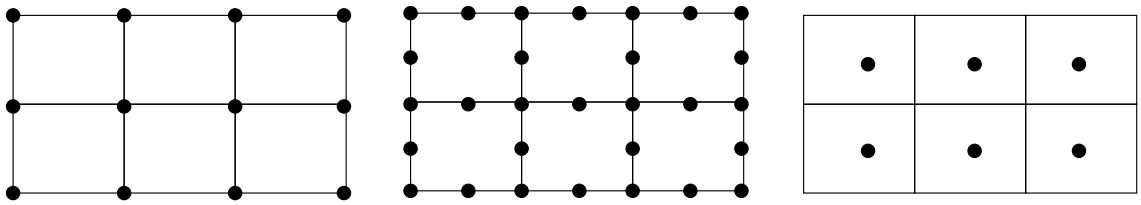


Abbildung 4.11: Mögliche Verteilungen von Knotenpunkten auf einem strukturierten Gitter. Die Knotenverteilungen erlauben die Extrapolation der Lösung als lineare (links), quadratische (Mitte) oder konstante (rechts) Funktion über die Volumenelemente des Gitters. Die Möglichkeit einer konstanten Verteilung existiert nur für die Finite Volumen Methode, nicht aber für die Finite Elemente Methode.

die Ausbildung der Flusspfade von der Reynoldszahl ab. Oberhalb einer kritischen Reynoldszahl neigen die Massenelemente der Flüssigkeit dazu, ihre Flussrichtung auch bei erhöhten Flusswiderständen beizubehalten und nicht seitlich in Kanäle geringeren Widerstandes auszuweichen.

4.3.3 Numerische Lösung der Strömungsgleichungen

Computational Fluid Dynamics (CFD) ist ein eigener Forschungszweig, der sich ausschließlich mit der numerischen Lösung hydrodynamischer Probleme beschäftigt. Aufgrund der vielzähligen praxisrelevanten Anwendungen der CFD existieren eine Reihe von kommerziell erhältlichen Programmpaketen, die für Berechnungen diesen Typs optimiert sind. Sie basieren in der Regel auf der *Finite Elemente Methode*(FEM) oder der *Finite Volumen Methode* (FVM) [Wend].

Ausgangspunkt der FEM und der FVM ist die Unterteilung der zu berechnenden Geometrie in ein Gitter von Untereinheiten. Diese Untereinheiten oder *Volumenelemente* können in zwei Dimensionen eine rechteckige oder dreieckige Form bzw. in drei Dimensionen eine Quaderform oder eine Tetraederform haben. Die Grundlinien der Geometrieelemente können durchaus gekrümmt sein. Auf den Rändern der Gitterlinien werden *Knotenpunkte* definiert. Abbildung 4.11 veranschaulicht mögliche Arten der Knotenverteilung auf einem rechteckförmigen Gitter. Unter Berücksichtigung der vorgegebenen Randbedingung und der Erfüllung aller Erhaltungssätze in jedem einzelnen Volumenelement wird anschließend eine Lösung der Differenzialgleichungen gesucht, die nur an den Knotenpunkten definiert ist. Aufgrund der finiten Anzahl der zu berechnenden Punkte lassen sich die Differenzialgleichungen diskretisieren und in ein lineares algebraisches Gleichungssystem überführen, welches mit iterativen Methoden lösbar ist. Anschließend kann ein Ansatz für ein Funktionensystem definiert werden, welches die Fortführung der Lösung auf die Volumenelemente beschreiben soll. Dieses kann zum Beispiel auf linearen oder quadratischen Funktionen basieren. Ausgehend von den Lösungen an den Knotenpunkten wird mit Hilfe des vorgegebenen Funktionensystems die Lösung auf den Volumenelementen interpoliert. Je komplexer die Funktionen sind, desto mehr Knotenpunkte sind notwendig, um die Interpolation mit hinreichender Genauigkeit durchführen zu können. Abbildung 4.11

zeigt Knotenverteilungen, die nötig sind, um die Interpolation mit konstanten, linearen oder quadratischen Funktionen zu ermöglichen. Wenn außer der Kontinuität der Lösung auch die Kontinuität der ersten Ableitung gewährleistet sein muss, erhöht sich die Anzahl der notwendigen Knotenpunkte entsprechend.

Zwischen der Finiten Elemente Methode und der Finiten Volumen Methode bestehen in der Hauptsache zwei Unterschiede. Der wichtigste Unterschied ist die Tatsache, dass bei der FEM die Differenzialform eines Gleichungssystems diskretisiert wird, während bei der FVM die Integralform diskretisiert wird. Ein weiterer Unterschied liegt in der Erfüllung der Erhaltungssätze. Während bei der FEM die Erhaltungssätze auf den Volumenelementen des Gitters erfüllt sein müssen, kann bei der FVM ein zusätzliches Netz aus flächendeckenden Volumenelementen definiert werden, auf dem die Erhaltungssätze erfüllt werden müssen und das nicht mit den ursprünglichen Gitterelementen übereinstimmen muss. Dies ermöglicht auch eine größere Freiheit in der Wahl der Interpolationsfunktionen. Die FVM wird daher für Probleme eingesetzt, in denen die hinreichende Gleichförmigkeit der Lösung nicht garantiert werden kann. Die Berechnung von Schockwellen ist ein solches Beispiel. Ein Problem der FVM ist die (näherungsweise) Berechnung von Ableitungen, wenn das Gitter nicht orthogonal und äquidistant ist. Im Fall eines solchen irregulären Gitters ist auch die Definition der Genauigkeit der Lösung der FVM ein Problem.

Das Prinzip der Methoden soll im Folgenden am Beispiel des FEM-Formalismus verdeutlicht werden. Ausgangspunkt ist eine Differenzialgleichung

$$a(u) = f. \tag{4.27}$$

a repräsentiert einen Operator, der auf die gesuchte Lösungsfunktion u wirkt. Randbedingungen auf den Grenzflächen $\partial\Omega_k$ werden in der Form

$$b_{\partial\Omega k}(u) = g_k \tag{4.28}$$

festgelegt. Die gebräuchlichsten Randbedingungen sind *Dirichlet Randbedingungen* der Form $u_{\partial\Omega} = 0$, welche der no-slip Randbedingung entsprechen, oder *Neumann-Randbedingungen* der Form $\nabla u_{\partial\Omega} = q$. Es gibt zwei mögliche Ansätze für die genäherte Lösung $\hat{u}$ der Differenzialgleichung: Die *starke* und die *schwache* Formulierung. Der Ansatz der starken Formulierung lautet [Wend]:

$$\hat{u} = \psi + \sum_{i=1}^{N} \phi_i u_i. \tag{4.29}$$

Die Funktion ψ ist eine Funktion, welche alle Randbedingungen exakt erfüllt, während die Funktionenschar ϕ_i auf den Grenzflächen, auf denen Randbedingungen definiert sind, den Wert Null annimmt. In der schwachen Formulierung ist die Funktion ψ gleich Null. Der Ansatz der schwachen Formulierung erfüllt folglich nicht die Randbedingungen. Das Residuum R definiert sich aus der Abweichung der Lösung, die sich ergibt, wenn die genäherte Funktion $\hat{u}$ in Gleichung 4.27 eingesetzt wird, von der exakten Lösung: $R = a(\hat{u}) - f$. Die Lösung u wird nun angenähert, indem das Residuum minimiert wird. Dazu werden gewichtete Integrale über die Geometrie Ω Null gesetzt:

$$\int_\Omega w_j R d\Omega = 0 \qquad j = 1, 2, ...N. \tag{4.30}$$

In der schwachen Formulierung muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass der Lösungsansatz die Randbedingungen nicht erfüllt. Die Integralbedingung lautet in diesem Fall [Wend]:

$$\int_\Omega w_j R d\Omega + \sum_k \int_{\partial\Omega_k} w_j^k R_k d\partial\Omega = 0 \qquad j = 1, 2, ...N. \tag{4.31}$$

Die Funktionen w_j sind Wichtungsfunktionen. Übliche Ansätze für die Wichtungsfunktionen sind Funktionen, die nur an einzelnen Knotenpunkten ungleich Null sind, oder die Funktionenschar ϕ_i (Galerkin-Methode). Die Funktion $\hat{u}$, welche sich aus der iterativen Lösung der Gleichung 4.31 ergibt, wird als Lösung des Problems betrachtet. Sie muss jedoch nicht der tatsächlichen Lösung u entsprechen. Bei der numerischen Berechnung wird ein Grenzwert für das Residuum angegeben. Wird dieser unterschritten, wird der Näherungsprozess beendet. Speziell wenn im Verlauf der Iteration ein oszillatorisches Lösungsverhalten auftritt, kann die Lösung stark von der exakten Lösung abweichen. Eine Kontrolle der numerischen Lösung auf physikalische Plausibilität ist deshalb unumgänglich.

4.4 Numerische Lösung der Geschwindigkeitsverteilung in Perkolationsclustern

Für die numerische Lösung des Geschwindigkeitsfeldes in dem generierten zweidimensionalen Perkolationscluster (siehe Abbildung 2.5) wurde die kommerzielle Software Fluent 6.1.18 verwendet. Diese Software basiert auf der Finite Volumen Methode und ist speziell für CFD-Anwendungen entwickelt worden. Jedes Element der 300x300 Elemente Matrix des Clusters wurde mit 3x3 Elementen vernetzt, sodass die Simulation auf 900x900 Elementen zuzüglich dem Einlauf- und Auslaufbereich ausgeführt wurde. Als Flüssigkeit wurde Wasser mit einer Dichte von 998,2 kg/m^3 und einer Viskosität von 0.001003 kg/(m $\cdot$ s) definiert. Gravitation wurde in z-Richtung definiert, hatte aber keinen Einfluss auf die Form der Lösung. Auch die Skalierung der Struktur auf verschiedene Längenskalen skaliert die Lösung der Simulation, ändert jedoch ihre Form nicht. Als Randbedingungen wurden no-slip Randbedingungen am Festkörper und eine Einflussgeschwindigkeit von 1 mm/s in z-Richtung angenommen. Die Umkehr der Flussrichtung hat keinen nennenswerten Effekt auf das Ergebnis der Simulation, lediglich die Werte an Verengungen mit hohen auftretenden Geschwindigkeiten variieren. An diesen Positionen kann jedoch allgemein von schlechter Konvergenz der Lösung ausgegangen werden. Das Konvergenzkriterium war ein Residuum von 10^{-7} jeweils für die Kontinuität und die beiden Geschwindigkeitskomponenten. Abbildung 4.12 zeigt die x-Komponente der berechneten Geschwindigkeitsverteilung, und Abbildung 4.13 zeigt die z-Komponente. Der Betrag der Geschwindigkeit ist in Abbildung 4.14 dargestellt. In dieser Abbildung wurde die feste Matrix des Porenraumes in schwarz hervorgehoben. Abbildung 4.15

zeigt ein Histogramm der Verteilung des Betrags der Geschwindigkeit $N(v)$. Diesem liegt eine Unterteilung der Geschwindigkeiten in Intervalle $\Delta v = 0.1$ mm/s zugrunde. Es wird deutlich, dass eine breite, exponentiell abfallende Verteilung von Geschwindigkeiten in der Form $N(v) = a + 10^{bv}$ vorliegt mit einem Exponenten von $b = -57$ s/m. In Abbildung 4.16 sind alle Pixel herausgestellt, denen Geschwindigkeitsbeträge größer als 0,01 mm/s zugeordnet sind. Da geringere Geschwindigkeiten als vernachlässigbar betrachtet werden können, stellen die herausgehobenen Pixel in ihrer Gesamtheit das Rückgrat des Perkolationsclusters dar. Über das von ihnen gebildete verzweigte Netzwerk findet der Transport statt. Die Abbildungen 4.17 bis 4.19 zeigen Ausschnitte aus der Geschwindigkeitskarte, die in Abbildung 4.14 zum Teil durch den Kontrast der Farbskala nicht erkennbar sind. Es ist offensichtlich, dass sich wenige Transportkanäle mit hohen Geschwindigkeiten herausbilden, während parallel dazu ein ausgedehntes Netz von Transportkanälen mit niedrigen Geschwindigkeiten existiert. Sehr kleine Geschwindigkeiten treten zwar häufig, aber eher isoliert oder im Randbereich eines Kanals auf.

4.4.1 Rechtfertigung der zweidimensionalen Rechnung

Die durchgeführten FVM-Rechungen beschränken sich auf eine zweidimensionale Geometrie. Im Gegensatz dazu ist die lithographisch gefertigte Probe ein dreidimensionales Objekt. Durch das hohe Aspektverhältnis der Probe soll gewährleistet werden, dass die Einflüsse der Reibung an Boden und Decke auf das Flussprofil gering sind. Um die Simulationen jedoch direkt mit dem Experiment vergleichen zu können, muss abgeschätzt werden, wie groß der Fehler der zweidimensionalen Näherung ist, also wie stark Decke und Boden den Transport beeinflussen. Der Fehler des Volumenstroms beim Übergang von zwei Dimensionen auf drei Dimensionen wurde wie folgt abgeschätzt: Als Grundmaße der Struktur wurden eine Voxelbreite von 60 Längeneinheiten und eine Höhe von 1000 Längeneinheiten angesetzt. Für jedes Voxel wurde die Porenbreite senkrecht zur Hauptflussrichtung bestimmt und der Betrag der Fließgeschwindigkeit aus der Lösung der numerischen Rechnung angesetzt. Mit diesen Werten wurde der Volumenstrom nach Gleichung 4.17 für zweidimensionale Geometrien berechnet und mit der Höhe multipliziert. Das so erhaltene Ergebnis wurde mit dem für dreidimensionale Geometrien berechneten Volumenstrom nach Gleichung 4.15 verglichen. Abbildung 4.20 zeigt die lokale Verteilung des auf diese Weise berechneten Fehlers in der Geschwindigkeit. Es ist deutlich zu sehen, wo große Porenbreiten und damit niedrige Aspektverhältnisse auftreten. An diesen Stellen ist der Fehler maximal. Ein Histogramm der Verteilung des prozentualen Fehlers ist in Abbildung 4.21 gezeigt. Es hat ein Maximum bei 8 %. Der größte auftretende Fehler liegt bei 206 %. Für 65 % des Porenraums beträgt der Fehler weniger als 20 %, nur für 8 % des Porenraumes liegt er über 50 %. Deshalb kann das Ergebnis der Simulation als durchaus realistisch betrachtet werden.

Die Fehlerabschätzung bezieht sich auf voll ausgebildete laminare Rohrströmungen ohne Berücksichtigung von Einfluss- und Ausfluss-Effekten. Aus der Porenverteilung, die in Abbildung 2.5 dargestellt ist, lässt sich schließen, dass an vielen Positionen

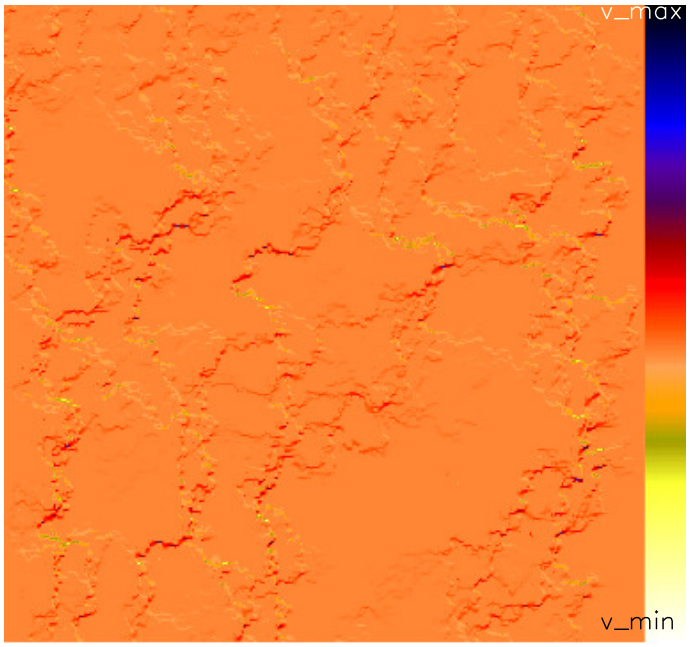


Abbildung 4.12: Geschwindigkeitskarte der x-Komponente (→) aus numerischen Simulationen. Die minimale Geschwindigkeit beträgt -80 mm/s, die maximale Geschwindigkeit beträgt 95 mm/s.

die Änderung des Porendurchmessers entlang eines Hauptflusspfades vor Erreichen der Einlauflängen erfolgt. Es ist deshalb mit einem zusätzlichen Fehler aufgrund von nicht vollständig entwickelten Geschwindigkeitsprofilen und Strahlablösungen zu rechnen, die von der Simulation aufgrund des relativ groben Netzes nicht aufgelöst werden können.

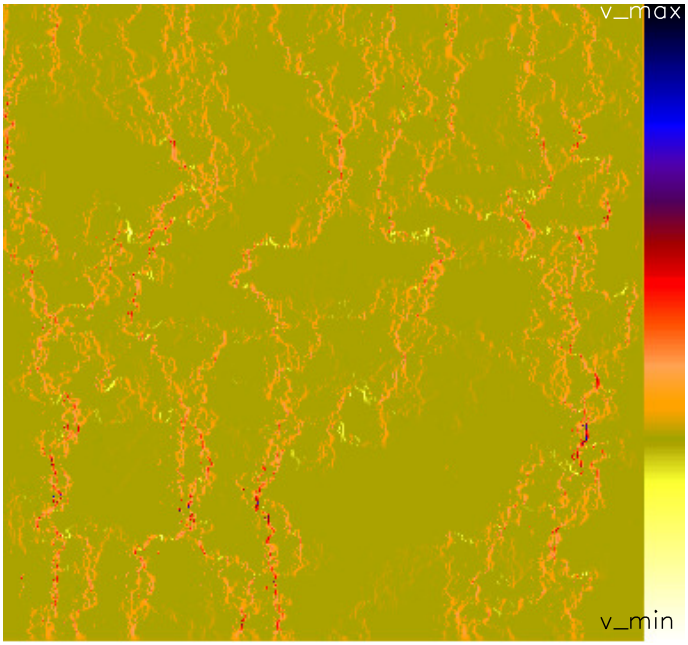


Abbildung 4.13: Geschwindigkeitskarte der z-Komponente (↓) aus numerischen Simulationen. Die minimale Geschwindigkeit beträgt -44 mm/s, die maximale Geschwindigkeit beträgt 92 mm/s.

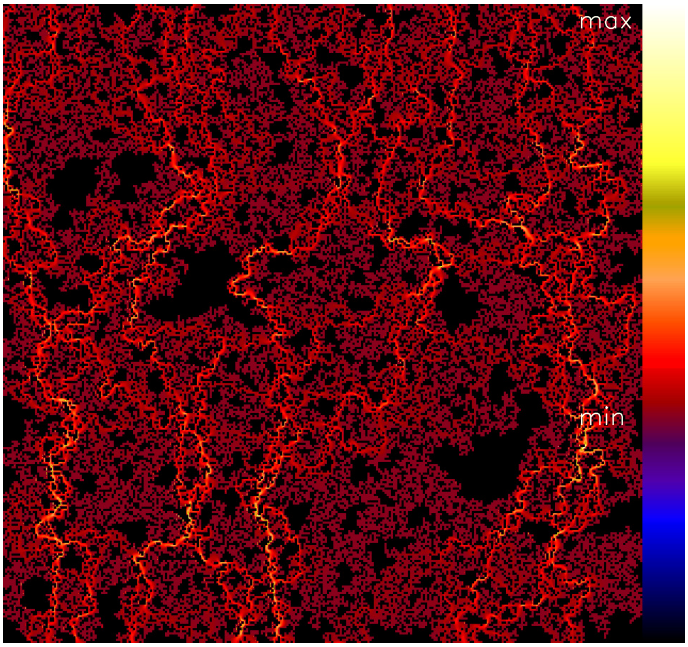


Abbildung 4.14: Numerisch berechnete Geschwindigkeitskarte des Geschwindigkeitsbetrags. Die minimale Geschwindigkeit beträgt 0 mm/s, die maximale Geschwindigkeit beträgt 107,2 mm/s. Die feste Matrix ist in schwarz hervorgehoben.

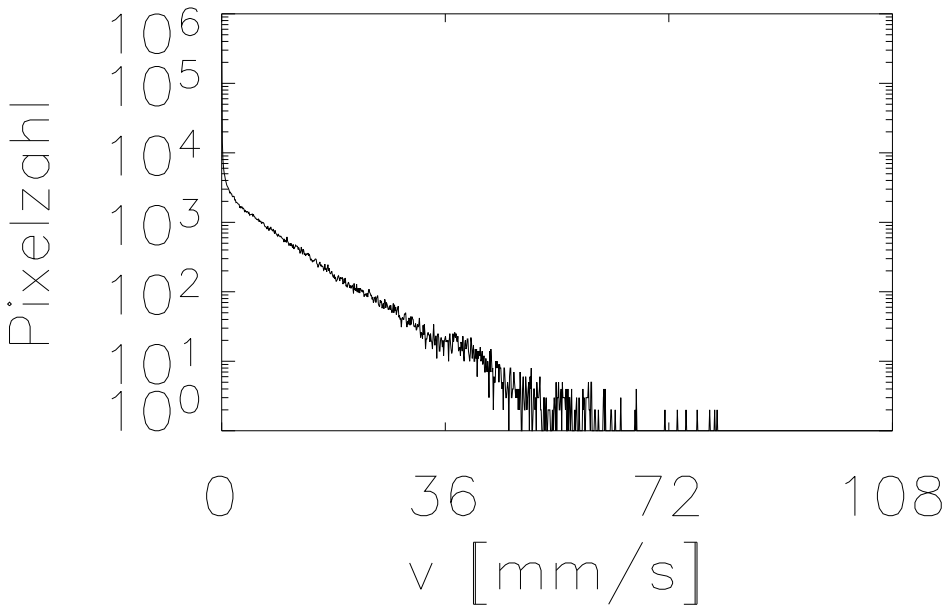


Abbildung 4.15: Histogramm der Verteilung des Geschwindigkeitsbetrags. Um Singularitäten in der logarithmischen Darstellung zu vermeiden, wurden alle Pixelzahlen mit dem Wert Null auf den Wert Eins gesetzt.

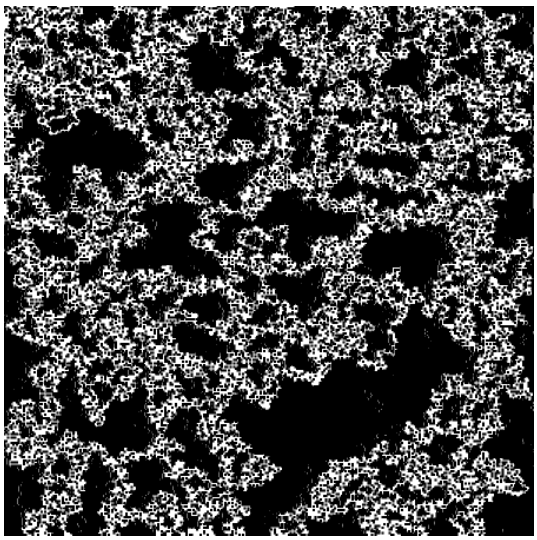


Abbildung 4.16: Das Rückgrat des Perkolationsclusters: Pixel, denen eine Geschwindigkeit größer als 0,01 mm/s zugeordnet wurde, sind in dieser Karte weiß hervorgehoben.

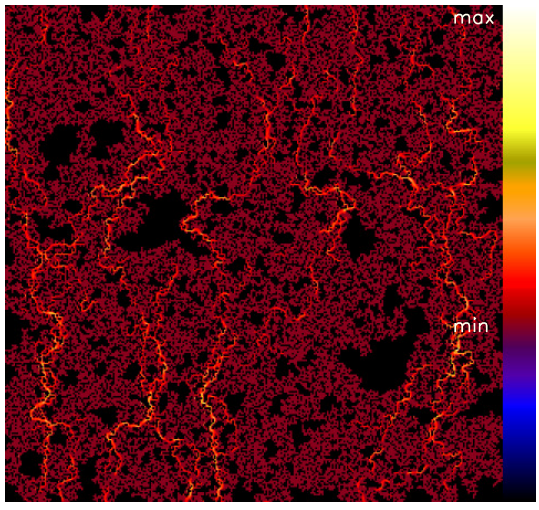


Abbildung 4.17: Karte der Geschwindigkeiten mit Beträgen zwischen 100 und 10 mm/s.

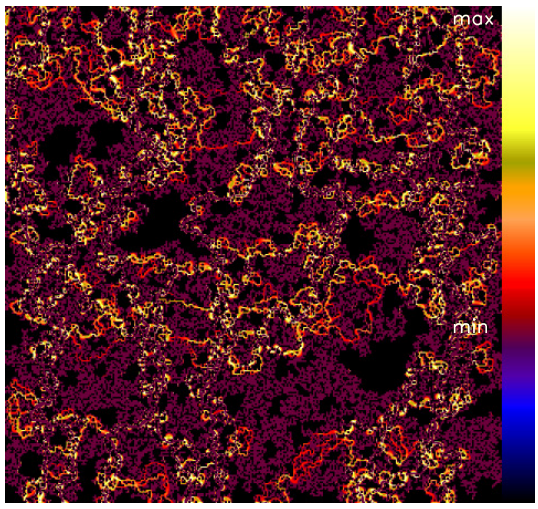


Abbildung 4.18: Karte der Geschwindigkeiten mit Beträgen zwischen 10 und 1 mm/s.

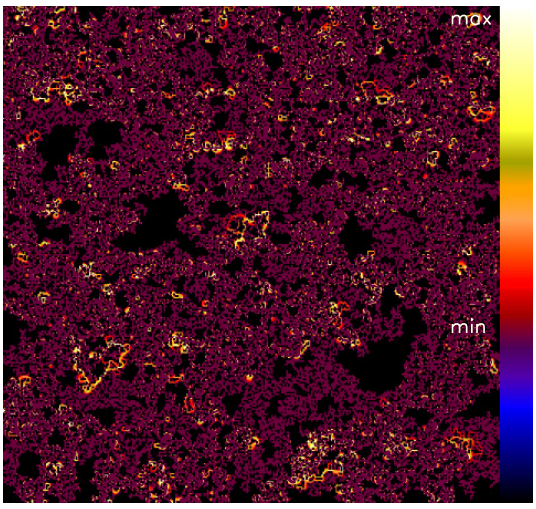


Abbildung 4.19: Karte der Geschwindigkeiten mit Beträgen zwischen 1 und 0,1 mm/s.

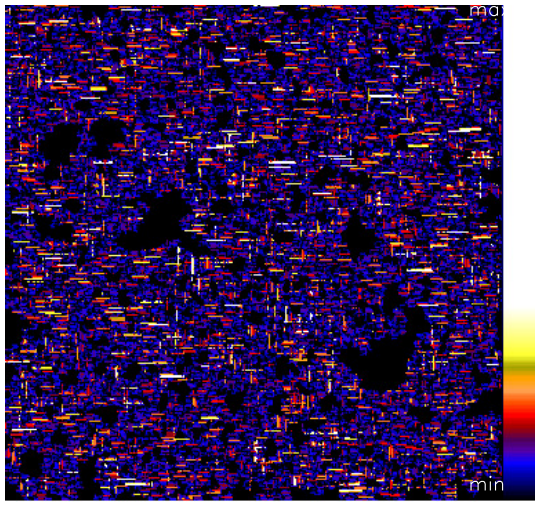


Abbildung 4.20: Lokaler Fehler, der durch die Nährung einer zweidimensionalen Geometrie entsteht.

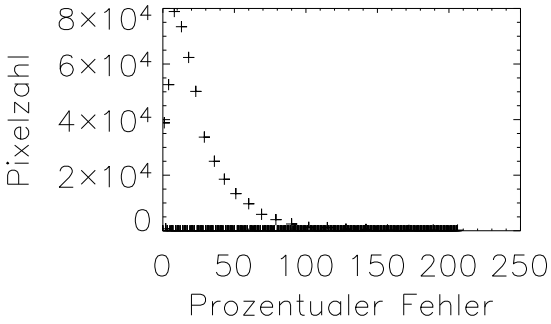


Abbildung 4.21: Histogramm des lokalen Fehlers, der durch die Annahme einer zweidimensionalen Geometrie entsteht, in Prozent. Aufgrund der quantisierten Porenbreite kann der Fehler nur diskrete Werte annehmen.

Kapitel 5

Mikrofluidik

Als mikrofluidische Bauelemente werden Strukturen mit Flusskanälen bezeichnet, deren Durchmesser im Bereich zwischen 1 mm und 1 μm liegen. Sie zeichnen sich durch ein hohes Oberflächen zu Volumen Verhältnis aus. Das bedeutet, dass Oberflächenkräfte und Oberflächeneffekte, wie zum Beispiel Rauigkeit, in mikrofluidischen Systemen eine bedeutendere Rolle spielen als in makrofluidischen Systemen. Eine Vielzahl experimenteller und theoretischer Untersuchungen beschäftigt sich mit der Frage, ob und in welchem Maße dies einen Einfluss auf die Ausprägung des Flussbildes hat. Dieses Kapitel soll einen Überblick über den Stand der Forschung geben und mögliche Effekte in Hinblick auf das verwendete Probensystem abschätzen.

5.1 Eigenschaften mikrofluidischer Systeme

Aus den Gleichungen 4.14 und 4.17 ist ersichtlich, dass die Druckdifferenz, die benötigt wird, um einen konstanten Volumenstrom aufrecht zu erhalten, bei kreisförmigem Kanalquerschnitt von der vierten Potenz des Radius und bei rechteckigem Querschnitt mit hohem Aspektverhältnis von der dritten Potenz der Kanalbreite abhängt. Vor allem für den Fall, dass die Pumpen in das mikrofluidische System integriert sein sollen, kann es schwierig sein, die nötige Pumpleistung aufzubringen [Grav93] [Zeng94]. Deshalb werden häufig nicht-mechanische Pumpmechanismen genutzt. Am weitesten verbreitet sind elektroosmotische und elektrophoretische Pumpmechanismen [GEHak] [Scha99]. Der elektroosmotische Effekt nutzt die Tatsache aus, dass die Grenzfläche der Flüssigkeit zum umgebenden Festkörper meist elektrisch geladen ist. Ursache für die Aufladung ist die Lösung von Ionen aus den chemischen Endgruppen der Festkörpermatrix in der Flüssigkeit oder die Adsorption von Ionen aus der Flüssigkeit an der Festkörperoberfläche. Viele Materialien, wie zum Beispiel Glas und Plexiglas (PMMA), geben Protonen an die Flüssigkeit ab, woraus eine negative Oberflächenladung resultiert. In der Flüssigkeit gelöste positive Ionen bilden an der geladenen Festkörperoberfläche eine *elektrisch geladene Doppelschicht* (EDL, electrically charged double layer). Dieser Effekt ist in Abbildung 5.1 dargestellt: An der Oberfläche zum Festkörper bildet sich eine stationäre

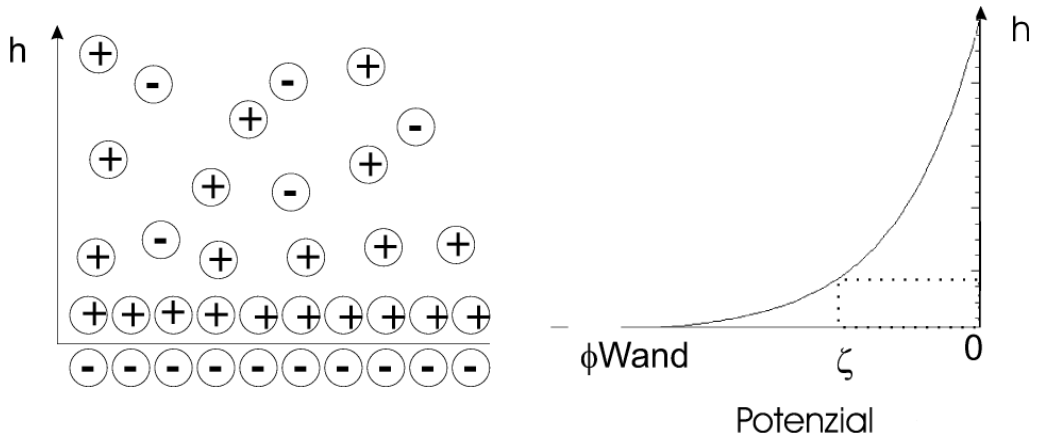


Abbildung 5.1: Elektrisch geladene Doppelschicht: An der Grenzfläche zum negativ geladenen Festkörper bildet sich eine stationäre Lage von positiven Ionen. Darüber befindet sich eine frei bewegliche Schicht mit einem exponentiell mit der Höhe h abklingenden Überschuss an positiven Ionen. Auf der rechten Seite ist das zugehörige elektrische Potenzial dargestellt. Das Zeta-Potenzial ist das Potenzial, welches an der Grenzfläche zwischen mobiler und immobiler Flüssigkeitsschicht auftritt.

Schicht von adsorbierten Ionen. Angrenzend an die stationäre Schicht entsteht eine frei bewegliche Schicht, die einen mit der Entfernung zur Festkörperoberfläche exponentiell abklingenden Überschuss an positiven Ionen aufweist. Das elektrische Potenzial an der Grenzfläche zwischen mobiler und immobiler Flüssigkeitsschicht wird als *Zeta-Potenzial* ζ bezeichnet. Das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes E an die Enden eines Flusskanals induziert sowohl elektroosmotischen als auch elektrophoretischen Transport. Elektroosmotischer Transport entsteht durch die elektrisch nicht neutrale Doppelschicht, deren mobiler Teil im elektrischen Feld beschleunigt wird. Durch Scherkräfte findet ein Impulsübertrag auf angrenzende Flüssigkeitsschichten statt, die so von der geladenen Schicht mitgezogen werden. Das resultierende Geschwindigkeitsprofil weist eine konstante Fließgeschwindigkeit über die gesamte Kanalbreite mit Ausnahme des stationären Anteils der elektrisch geladenen Doppelschicht aus. Der Volumenstrom berechnet sich in der Näherung eines zweidimensionalen Kanals und einer gegenüber der Kanalbreite kleinen Doppelschicht aus [Mala97]

$$\dot{V} = -\frac{A\epsilon\zeta E}{\eta}. \tag{5.1}$$

ϵ bezeichnet die Dielektrizitätskonstante, während A die Querschnittsfläche des Flusskanals angibt. Die Abhängigkeit des Volumenstroms vom Kanalquerschnitt ist folglich um zwei Potenzen geringer als bei Druck getriebenem Fluss.

Elektrophoretischer Transport wird ebenfalls durch ein äußeres elektrisches Feld angetrieben, welches in der Flüssigkeit vorhandene Ionen oder elektrisch geladene Partikel beschleunigt. Durch Scherkräfte wird die Bewegung auf die gesamte

Flüssigkeitssäule übertragen. Auch in diesem Fall entsteht ein Profil konstanter Geschwindigkeit, und der Volumentransport hängt nur über die Querschnittsfläche vom Kanaldurchmesser ab. Bei Vorliegen gleichartiger Ladungsträger unterschiedlicher Ladung findet jedoch kein Nettotransport der umgebenden Flüssigkeit statt. Weitere für mikrofluidische Bauelemente vorgeschlagene Pumpmechanismen basieren zum Beispiel auf optisch induzierten thermischen Effekten [Garn03], akustischer Anregung [Mado] oder auf Variation der Oberflächenspannung [Gall99]. Desweiteren sind Pumpmechanismen realisiert worden, die auf pneumatischen, piezoelektrischen, thermopneumatischen oder thermischen Prinzipien beruhen [Shoj94], Bimetalle einsetzen, oder Ultraschall verwenden [Nguy99].

Aufgrund der geringen Kanaldurchmesser treten in mikrofluidischen Systemen keine großen Reynoldszahlen auf. Der Übergang zu turbulenter Strömung wird nicht oder nur mit großem Aufwand erreicht [Hohr00]. Für viele Anwendungen beinhaltet die Beschränkung auf laminare Strömungen den Vorteil, dass zusätzlicher Druckverlust durch Turbulenzen vermieden wird. Sollen jedoch mehrere Flüssigkeitskomponenten vermischt werden, kann dies ohne Turbulenz nur durch langsame diffusive Prozesse geschehen [Isma00]. Liegt die zweite Mischkomponente in Gasform vor, kann zum Beispiel die Flüssigkeits-Gas-Grenzfläche vergrößert und damit der diffusive Transport erhöht werden, indem die Flüssigkeit über hydrophil-hydrophob strukturierte Flächen geleitet wird, welche keine Seitenwände besitzen [Gau99] [Zhao01].

In der Literatur werden eine Reihe von Experimenten beschrieben, die in miniaturisierten Flusssystemen eine Abweichung des Flussverhaltens von den theoretischen Vorhersagen der hydrodynamischen Gleichungen gefunden haben. Zusammenfassungen über derartige Experimente finden sich zum Beispiel in [Papa99] und in [GEHak] in Kapitel 6. Generell lassen sich drei verschiedene Ansätze zur Überprüfung der hydrodynamischen Theorien unterscheiden: Vor allem in älteren Experimenten wird lediglich der Volumenstrom durch mikrofluidische Elemente gemessen [Choi03] [Harl89] [Papa99]. Der gemessene Darcy Reibungsfaktor wird mit dem theoretisch erwarteten Darcy Reibungsfaktor f verglichen, der im Falle einer laminaren Strömung mit Hagen-Poiseuille-Profil [Papa98]

$$f = \frac{2D_h \Delta p}{\rho l \bar{v}^2} \tag{5.2}$$

beträgt. Mögliche Ursachen der Abweichungen werden diskutiert, bleiben jedoch aufgrund der integralen Messmethodik oft sehr spekulativer Natur. Eine weitere Gruppe von Experimenten basiert auf der Messung der Scherkräfte, die in einem dünnen Flüssigkeitsfilm auftreten, der sich zwischen zwei rotierenden Kugeln oder Zylindern befindet [Beck03] [Bona03] [Chei03] [Crai01] [Vino95] [Vino99] [Zhu01]. Ähnliche Versuche sind auch mit einem Rasterkraftmikroskop durchgeführt worden [Zhu02]. Die Dicke der untersuchten Flüssigkeitsschichten liegt im Bereich von einigen 100 Nanometern bis hinunter zu wenigen Nanometern. Zur dritten Gruppe von Experimenten gehören Versuche, die auf ortsaufgelösten Messungen des Geschwindigkeitsprofils basieren [Lége03] [Lumm03] [Pit00] [Tret02]. Abweichungen vom theoretisch erwarteten Flussprofil können so räumlich lokalisiert werden. Da diese Abweichungen nahe der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Festkörper auf-

treten, hängt jedoch das Ergebnis von dem Einfluss von Grenzflächeneffekten auf die verwendeten Messmethoden ab.

Abweichungen vom makrofluidischen Verhalten werden relativ einstimmig berichtet für polare Flüssigkeiten zwischen hydrophoben Oberflächen [Choi03] [Tret02] [Vino95] [Vino99], unpolare Flüssigkeiten, wie zum Beispiel Hexadekan [Lége03] [Pit00], nicht-newtonische Flüssigkeiten [Lége03] und Flüssigkeitsschichten im Nanometer Bereich [Beck86] [Chei03] [Crai01] [Matt05]. Die Ergebnisse für polare Flüssigkeiten wie Wasser zwischen hydrophilen Oberflächen sind widersprüchlich. In Anbetracht der Möglichkeit eines von der Theorie abweichenden Verhaltens für dieses Flüssigkeits-Festkörper-System ist es erforderlich, die Gültigkeit und Vollständigkeit des in Kapitel 4 vorgestellten Formalismus abzuschätzen.

5.2 Gültigkeit der Navier-Stokes Gleichung

Die Navier-Stokes-Gleichung ist eine Kontinuumsgleichung. Sie basiert auf der Annahme, dass lokale Eigenschaften der Flüssigkeit als Mittelwerte über Volumenelemente definiert werden können, die groß gegenüber den molekularen Dimensionen und klein gegenüber den Abmessungen des Systems sind. Nähern sich die Systemabmessungen den Moleküldurchmessern, müssen molekülbasierte Formalismen eingesetzt werden. Dabei werden statistische und deterministische Methoden unterschieden. Deterministische Molekulardynamik-Methoden berechnen die Bewegungsgleichungen für eine Anzahl von Einzelmolekülen unter Berücksichtigung intermolekularer Wechselwirkungen [Akhm97] [Bala96] [Kada04] [Lich04]. Statistische Methoden basieren auf der Berechnung der Verteilungsfunktion $f(\vec{r}, \vec{v})$ durch Lösen der Boltzmann-Gleichungen [Capu03] [Chen92] [Jäsb00] [Li03] [Mart98] [Pan00]

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f + \vec{a} \cdot \nabla_v f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_S \tag{5.3}$$

oder einer modifizierten Version derselben. $\vec{a}$ steht in dieser Gleichung für die Beschleunigung, und $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S$ beschreibt die Stoßwechselwirkungen. Die Problematik der Formalismen liegt in der adäquaten Beschreibung der Wechselwirkungen und der durch die Rechnerleistung beschränkten Größe der berechenbaren Systeme. Für verdünnte Gase liefern die Berechnungen plausible Ergebnisse. Flüssigkeiten, in denen es ungleich häufiger zu Molekülkollisionen kommt, sind jedoch mit diesen Methoden schwer zu beschreiben.

Eine weitere Voraussetzung für die Anwendung der Navier-Stokes-Gleichungen ist die Nähe des betrachteten Systems zum thermodynamischen Gleichgewicht. Nur im thermodynamischen Gleichgewicht lassen sich die Schubspannung und der Wärmefluss als lineare Größen in Abhängigkeit von Geschwindigkeit und Temperatur darstellen.

Mikrofluidische Systeme weisen Abmessungen in der Größenordnung von μm auf und können als groß gegenüber dem Moleküldurchmesser von Wasser betrachtet werden. Auch kann angenommen werden, dass sich die Systeme im thermodynamischen

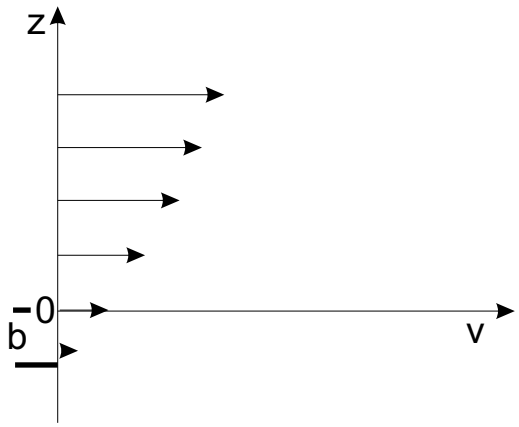


Abbildung 5.2: Definition der Sliplänge b: Aufgrund von Schlupf an der Festkörperoberfläche ist die Geschwindigkeit an der Grenzfläche ungleich Null. Die Sliplänge b bezeichnet den Abstand von der Oberfläche, an dem das Profil auf Null abgefallen sein würde, wenn es über die Oberfläche hinaus fortgesetzt würde.

Gleichgewicht befinden. Die Navier-Stokes-Gleichung kann demnach als adäquates Gleichungssystem für die Berechnung des vorliegenden mikrofluidischen Systems betrachtet werden. Gegebenenfalls muss sie um Terme für Kräfte ergänzt werden, die in makroskopischen Flusssystemen vernachlässigbar sind.

5.3 Gültigkeit der Randbedingungen

Die konventionelle Randbedingung für die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen ist die sogenannte *no-slip Randbedingung* oder *Haftbedingung*. Sie besagt, dass die Geschwindigkeit der Flüssigkeit an der Grenzfläche zum Festkörper Null wird. Für den Fall der Ungültigkeit dieser Forderung, also einer endlichen Fließgeschwindigkeit an der Grenzfläche, wird die *Sliplänge* b definiert: Sie bezeichnet die Länge, nach der das Geschwindigkeitsprofil, würde man es an der Festkörperoberfläche parabelförmig fortsetzen, auf Null abgefallen wäre. Das Konzept der Sliplänge ist in Abbildung 5.2 verdeutlicht. In der Literatur sind beobachtete Sliplängen zwischen Null und 900 Nanometern veröffentlicht worden[Bona03][Lége03][Pit00][Tret02]. Die meisten der Experimente betreffen jedoch unpolare Flüssigkeiten oder Polymere. Bei Volumenstrommessungen wird häufig eine Sliplänge eingeführt, die die beobachteten Abweichungen erklärt, ohne dass die Existenz von Schlupf direkt nachgewiesen wird. In diesem Fall wird von *scheinbarem Schlupf* gesprochen. Messungen des Geschwindigkeitsprofils konnten nahe der Kanalwand Abweichungen vom parabelförmigen Geschwindigkeitsprofil und von den no-slip-Randbedingungen detektieren. Die generell veränderten Messbedingungen nahe einer Wand wie veränderte Lichtstreuung, Dispersion bei langsamen Fließgeschwindigkeiten und elektrostatische Kräfte, die auf die Tracerpartikel wirken, stellen jedoch eine Vielzahl möglicher Fehlerquellen dar.

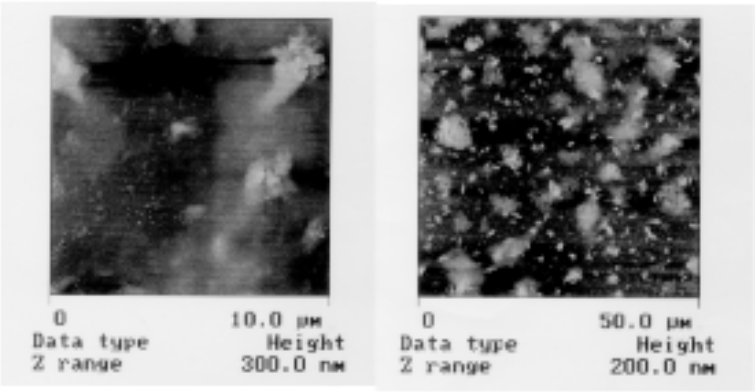


Abbildung 5.3: Rasterkraftmikroskopieaufnahmen einer lithographisch gefertigten Probenoberfläche.

5.4 Mögliche Ursachen von mikrofluidischen Effekten

In der Literatur wird eine Vielzahl von Effekten vorgeschlagen, die Abweichungen im Flussverhalten in mikrofluidischen Systemen erklären sollen. Im Folgenden soll die Wirkung der einzelnen möglichen Effekte auf das in dieser Arbeit verwendete Probensystem abgeschätzt werden.

5.4.1 Oberflächenrauigkeit

Der Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf das Flussverhalten ist in diversen Experimenten untersucht worden [Bona03] [Zhu01] [Zhu02]. Dabei wurden die Käfte gemessen, die in einer dünnen Flüssigkeitsschicht auftreten, welche sich zwischen speziell beschichteten Festkörpern befindet, deren Abstand variiert wird. Eine Änderung das Flusses mit der Rauigkeit konnte dabei stets beobachtet werden. Trotz dieser experimentellen Befunde fehlt jedoch eine Theorie, mit der sich der Effekt quantitativ beschreiben lässt. Auch sind die mikroskopischen Ursachen der Änderung weiter unklar. Möglich sind zum Beispiel Verwirbelungen nach Hindernissen an der Grenzfläche, Luftblasen, die an der rauen Oberfläche besser haften, eine Änderung des elektrischen Potentials der Oberfläche etc. Untersucht wurden Flächen mit mittleren Rauigkeiten zwischen einem und zwölf Nanometern, die gemessenen Sliplängen lagen bei 40 nm. Abbildung 5.3 zeigt zwei Rasterkraftmikroskopieaufnahmen einer typischen Oberfläche einer röntgenlithographisch gefertigten PMMA-Probe. Rauigkeiten von bis zu 300 nm Höhe sind zu erkennen, die mittlere Rauigkeit ist jedoch deutlich geringer. In Anbetracht der Kanalbreiten von mindesten 50 μm sind die Abweichungen immer noch im Promillebereich. Die Sliplänge, falls vorhanden, wäre in der Größenordnung von 100 nm zu erwarten. Ein Einfluss der Oberflächenrauigkeit sollte demnach in den ausgeführten Experimenten nicht beobachtbar sein. In Simulationen von Fluss durch einen geraden, rauigkeitbehafteten Kanal mit einem

Durchmesser von einem μm und Rauigkeitshöhen bis 10 nm mit dem Programmpaket FLUENT konnte keine Abweichung des Flussprofils gefunden werden. Bei einer Rauigkeitshöhe von 100 nm konvergierte das Programm gegen eine leicht abweichende, aber aufgrund verletzter Kontinuität physikalisch nicht sinnvolle Lösung.

5.4.2 Elektrische Ladung

Das Vorhandensein einer elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Festkörper (siehe Abbildung 5.1) führt dazu, dass sich die Ionen der beweglichen Schicht in einem (möglicherweise periodischen) Potenzial bewegen. Der Einfluss dieses Potenzials ist eine weitere in der Literatur diskutierte, jedoch nicht näher erforschte Ursache von abweichendem Flussverhalten [GEHak]. Die charakteristische Dicke der Doppelschicht wird durch die *Debye-Länge* λ_D definiert:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon RT}{2z^2F^2} c_\infty}. \tag{5.4}$$

ϵ_0 bezeichnet die Dielektrizitätskonstante, ϵ die Permittivität der Flüssigkeit, R die molare Gaskonstante, F die Faradaykonstante, T die Temperatur, z die Ladungszahl der Ionen und c_∞ die Ionenkonzentration in mol/m^3 in großer Entfernung von der EDL. Die Debye-Länge entspricht einer Abschirmlänge. Die Debye-Länge von reinem Wasser bei 20° C und einem pH-Wert von 7 beträgt 0,97 μm, eine durchaus nicht zu vernachlässigende Länge. Die Zugabe von Kupfersulfat-Ionen mit einer Konzentration zwischen 0,1 und 0,25 g/l reduziert die Debye-Länge jedoch um zwei bis drei Größenordnungen, sodass für die durchgeführten Experimente kein messbarer Effekt erwartet wird.

5.4.3 Änderungen der Viskosität oder der Dichte

In der Navier-Stokes Gleichung werden die Viskosität und die Dichte meistens als konstante Parameter angesetzt. Es gibt Hinweise darauf, dass diese Größen in Wandnähe nicht konstant sind [Akhm97] [Bala96] [Lich04] [Zhu01]. Als Grund für die Abweichungen werden eine Ordnung der Flüssigkeitsmoleküle im Potenzial der Wand oder eine Orientierung polarer Moleküle im Wandpotenzial angenommen. Diese Effekte betreffen jedoch nur wenige Molekülschichten, sodass sie lediglich im Nanometerbereich eine Rolle spielen.

Bei sehr hohen Fließgeschwindigkeiten in engen Kanälen kann es zu lokalen Temperaturänderungen aufgrund der dissipierten Reibungsenergie kommen, welche mit einer Änderung der Viskosität und der Dichte einhergehen. In numerischen Simulationen war ein Effekt erst bei Geschwindigkeiten von mehreren m/s in Flusskanälen mit einer Breite von 1 μm zu beobachten. Zur Erzeugung derartiger Geschwindigkeiten sind enorme Druckdifferenzen im Bereich von MPa nötig. Selbst wenn ein solcher Effekt auftreten sollte, ist jedoch davon auszugehen, dass sich im Laufe der Zeit durch Wärmeleitung und Konvektion ein neues thermodynamisches Gleichgewicht bei geänderter konstanter Temperatur, Dichte und Viskosität einstellt.

5.4.4 Anregung mikroskopischer Freiheitsgrade

Einige Autoren [Erin64] [Papa98] führen beobachtete Abweichungen im mikrofluidischen Flussverhalten auf den Zusammenbruch der Kontinuumshypothese zurück. Nach ihrem Modell kann durch die Anregung von Freiheitsgraden der Translation und der Rotation von mikroskopischen Volumenelementen oder Molekülen dem Fluss Energie entzogen werden. Mit diesem Modell wird eine integrale Abweichung im Flussverhalten erkärt, ohne dass ein Nachweis der mikroskopischen Prozesse erfolgt ist. Deshalb ist es als eher spekulativ zu werten.

5.4.5 Turbulenz

Es wird beobachtet, dass der Übergang zur Turbulenz in mikrofluidischen Systemen bereits bei Reynoldszahlen zwischen 1000 und 2000 eintritt [GEHak]. Diese Beobachtungen sind jedoch in der Literatur umstritten. Abbildung 5.4 zeigt eine Karte der im verwendeten Probensystem auftretenden Reynoldszahlen unter der Annahme einer minimalen Porenbreite von 60 μm. Die Geschwindigkeit wurde aus der Karte 4.14 entnommen. Der Porendurchmesser wurde senkrecht zur größeren Geschwindigkeitskomponente bestimmt. Das Histogramm der Reynoldszahlen ist in Abbildung 5.5 gezeigt. Die maximal auftretende Reynoldszahl beträgt 57, was ein vollständig laminares Flussverhalten impliziert. Die Verteilung $N(Re)$ nimmt für Reynoldszahlen Re größer als fünf die Form $N(Re) = a \cdot 10^{Re \cdot b}$ mit einem Exponenten von $b = -0,2$ an.

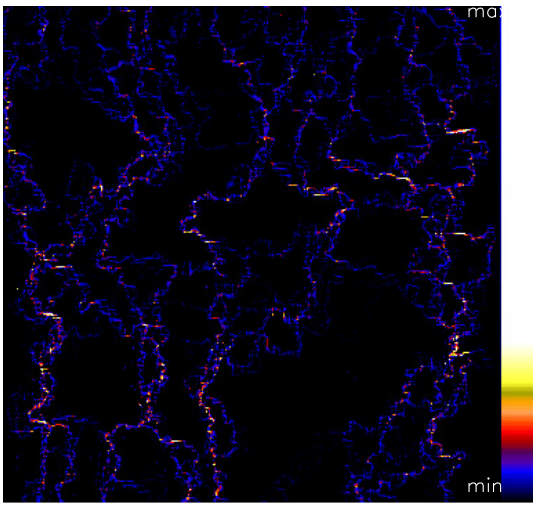


Abbildung 5.4: Karte der im Probensystem auftretenden Reynoldszahlen. Diese Karte basiert auf der Geschwindigkeitskarte aus Abbildung 4.14 und einer angenommenen minimalen Porengröße von 60 μm.

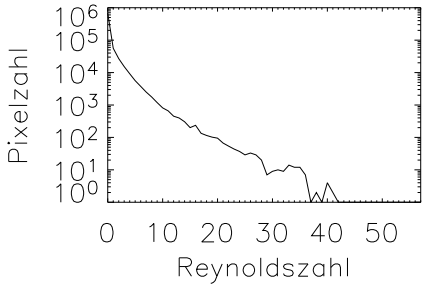


Abbildung 5.5: Logarithmisch aufgetragenes Histogramm der in Abbildung 5.4 auftretenden Reynoldszahlen.

5.4.6 Nanoblasen

Speziell an rauen Oberflächen besteht die Möglichkeit, dass sich Gasbläschen absetzen. Die Flüssigkeit haftet an diesen Positionen nicht mehr an der Festkörperoberfläche, sondern gleitet über den Luftfilm. Tretheway und Mitarbeiter [Tret02] haben den Effekt einer durchgehenden Luftschicht auf das Flussverhalten simuliert und kommen zu dem Schluss, dass beobachtete Sliplängen mit dem Vorhandensein einer Luftschicht von bis zu 18 nm Dicke erklärt werden können. Die vorhergesagten Dicken entsprechen den Durchmessern tatsächlich beobachteter Luftbläschen. Jedoch ist die Annahme eines zusammenhängenden Luftfilms eine sehr grobe Näherung. Der tatsächliche Einfluss von Luftbläschen und auch das Auftreten und die Verteilung von Luftbläschen sind nicht gut genug untersucht, um Vorhersagen über ihren Einfluss auf das Flussverhalten machen zu können.

5.4.7 Experimentelle Fehler

Experimentelle Fehler sind eine nicht unwahrscheinliche Quelle für die Ursache vieler beobachteter Abweichungen. Zum Beispiel sind die exakten Abmessungen kleiner Strukturen schwer zu bestimmen. Ein kleiner absoluter Fehler in der Messung des Kanaldurchmessers kann ein nicht zu unterschätzender relativer Fehler sein. Dünne Seitenwände der Strukturen können unter dem Druck der Flüssigkeit nachgeben und sich verformen. In Bereichen kleiner Geschwindigkeiten kann Diffusion das Profil verfälschen. Tracerpartikel stören eventuell das Flussbild, das sie detektieren sollen. Zusammenfassend kann nur geschrieben werden, dass die exakte Messung von Fluss und Flussprofilen in Mikrostrukturen eine große technische Herausforderung ist, deren Ergebnisse häufig umstritten sind.

5.5 Geschwindigkeitsmessung in Mikrostrukturen

Mit der Miniaturisierung von Flusskanälen wird auch die ortsaufgelöste Messung von Fließgeschwindigkeiten aufwändiger. Methoden, die in großskaligen Flusssystemen angewendet werden, sind nicht mehr unbedingt geeignet. Zum Beispiel würde die Verwendung von Rotoren, deren Drehgeschwindigkeit ein Maß für die Fließgeschwindigkeit ist, die Strömung und ihre Eigenschaften verändern. Das Gleiche gilt für die Benutzung von Pendeln oder Federbalken, über deren Auslenkung eine Geschwindigkeitsbestimmung möglich ist. Eingesetzt werden solche Prinzipien auf mikroskopischer Ebene daher lediglich zur Kontrolle oder Steuerung von Fluss [Gass94]. Auch Flusssensoren, die die Geschwindigkeiten von strömenden Elektrolytlösungen durch die in einem Magnetfeld induzierte Hallspannung erfassen, werden nur in diesem Sinne verwendet, da sie entweder ortsfest in den Wänden der Kanalstruktur implementiert sein müssen und daher nur den integralen Fluss erfassen, oder in der Flüssigkeit selber ein Hindernis darstellen, welches wiederum das Flussbild verändert. Es müssen also Methoden verwendet werden, die auch auf

mikroskopischer Ebene als nichtinvasiv betrachtet werden können. Ist nur die mittlere Fließgeschwindigkeit von Interesse, so wird diese meist aus dem Volumenstrom bestimmt.

Ortsaufgelöste Geschwindigkeitsmessmethoden können generell in zwei Klassen unterteilt werden [Were02]: Methoden, die die Geschwindigkeit von in der Flüssigkeit suspendierten Tracerpartikeln bestimmen, und Methoden, die direkt die Molekülbewegung messen. Zur ersten Klasse gehören die *Particle Image Velocimetry* (PIV), *schnelle Röntgentomographie*, *Laser Doppler Velocimetry* (LDV) und *optische Doppler-Tomographie*. Zur zweiten Klasse gehören die optische Erfassung der Bewegung von Fluoreszenzmolekülen und die NMR-Flussbildgebung. Als Tracerpartikel werden in der Regel Kügelchen mit Durchmessern im Bereich von einigen hundert Nanometern benutzt. Sie sind entweder mit einem Fluoreszenzfarbstoff bedeckt oder dienen als Streuzentren. Der Vorteil ihrer Verwendung liegt in der Tatsache, dass sie als relativ träge Partikel in ihrer Bewegung kaum durch Diffusion gestört werden. Sie folgen also auch bei sehr niedrigen Geschwindigkeiten den Stromlinien. Die Bewegung von Molekülen ist wiederum gerade bei sehr kleinen Geschwindigkeiten stark durch Diffusion beeinflusst. Als Nachteil kann hingegen betrachtet werden, dass die Partikel Scherkräften ausgesetzt sind, sobald ein starker Geschwindigkeitsgradient senkrecht zur Stromrichtung existiert. Auch kann ihr Durchmesser nicht beliebig klein gewählt werden. Sobald er vergleichbar mit der Wellenlänge des verwendeten Lichts ist, gelten die Gesetze der Rayleigh-Streuung, und das Streulicht besitzt eine extrem schwache Intensität. Tracerpartikel erschweren außerdem die Verwendung von Filtern, da sie die Poren verstopfen können. Desweiteren können zwischen ihnen oder zwischen den Kügelchen und den Kanalwänden elektrostatische Kräfte zum Tragen kommen. Um Klumpenbildungen zu vermeiden, können sie nur in relativ geringer Konzentration eingesetzt werden.

Im Folgenden sollen die genannten Methoden kurz vorgestellt werden: Bei der PIV wird die fließende Flüssigkeit mit einem Laser beleuchtet. Das von den Tracerkugeln gestreute Licht wird mit einer CCD-Kamera aufgenommen und die Position der einzelnen Kugeln identifiziert. Aus aufeinander folgenden Aufnahmen werden die Trajektorien der Teilchen rekonstruiert, die Geschwindigkeit wird aus dem Quotienten des zurückgelegten Wegs und der Zeit zwischen zwei Aufnahmen bestimmt [Were98]. Die erreichbare Auflösung in der Ebene hängt von der Auflösung der CCD-Kamera ab, die Tiefenauflösung hingegen von der Schärfe des Laserfokus oder des Fokus der Aufnahmeoptik. Sie liegt bei einigen μm in allen drei Raumrichtungen. Bessere Auflösungen bis hinunter in den Bereich einiger 100 nm wurden mit einem System erzielt, welches mit zwei räumlich gegeneinander versetzten Laserfoki arbeitet [Lumm03]. In diesem Fall wird das von den Kügelchen emittierte Fluoreszenzlicht gemessen und aus der Korrelation der beiden Signale die Geschwindigkeit bestimmt. Diese Variante des Versuchs erlaubt jedoch nur punktuelle Messungen. Typischerweise liegen die mit PIV gemessenen Geschwindigkeiten im Bereich von einigen 100 μm/s bis einigen cm/s.

Das Prinzip der LDV besteht darin, die Geschwindigkeit der Kügelchen aus der Dopplerverschiebung von an ihnen gestreutem Laserlicht zu bestimmen [Bory]. Die räumliche Auflösung wird wiederum durch die Fokusgröße gegeben, jedoch kann die

Positionen der Kügelchen auch durch die Verwendung von zwei Empfängern und die Auswertung der Laufzeitunterschiede des dopplerverschobenen Laserlichts von der Quelle zu den beiden Empfängern bestimmt werden. In diesem Fall kann eine größere Fläche der Flüssigkeit ausgeleuchtet werden. Typischerweise werden Auflösungen von einigen 10 μm bis hinunter zu 10 μm erreicht. Die Methode erlaubt die Messung von Geschwindigkeiten bis zu Metern pro Sekunde.

Die optische Doppler-Tomographie wird hauptsächlich zur Flussmessung in hochgradig streuenden Materialien, wie zum Beispiel biologischen Geweben, eingesetzt. Sie kombiniert die Geschwindigkeitsmessung durch Auswertung der Dopplerverschiebung von Laserlicht mit der Ortsbestimmung durch Interferometrie [Chen97]. Die laterale Ortsauflösung ist auch hier durch die Ausdehnung des Laserstrahls gegeben. Die Tiefe, in der das Signal ausgesandt wird, wird bestimmt, indem der gemessene Strahl mit einem Referenzstrahl zur Interferenz gebracht wird. Interferenzen treten jedoch nur auf, wenn die Längenunterschiede der Strahlwege im Bereich der Kohärenzlänge der Quelle liegen. Bei kleiner Kohärenzlänge kann so tiefenselektiv gemessen werden. Die Auflösung liegt bei einigen μm in den Ortsdimensionen und bei etwa 100 μm/s in den Geschwindigkeitsdimensionen. Typische gemessene Geschwindigkeiten liegen im Bereich von mm/s.

Schnelle Röntgentomographie benötigt eine andere Art von Tracerpartikeln. Der Konstrastmechanismus ist hier die unterschiedliche Absorption von Röntgenstrahlung, zum Beispiel zwischen Wasser und den Öltröpfchen einer Emulsion [Leu97]. Die zweidimensionale Projektion des Absorptionsmusters wird mit Hilfe einer CCD-Kamera aufgenommen. Aus der Verschiebung der Tröpfchen zwischen zwei Aufnahmen lassen sich die Geschwindigkeiten bestimmen. Messbar sind jedoch nur Geschwindigkeiten von 10 bis etwa 150 μm/s. Die Ortsauflösung ist durch die CCD gegeben und liegt im Bereich von einigen μm.

Anstatt der Kügelchen oder Tröpfchen, die zwar mikroskopisch klein, aber im Vergleich zu Moleküldurchmessern immer noch groß sind, lassen sich auch Fluoreszenzmoleküle als Indikator verwenden [Paul98]. Die Fluoreszenzmoleküle werden der strömenden Flüssigkeit in geringer Konzentration beigemischt. Zunächst werden die Moleküle durch einen Laserpuls gebleicht, sodass sie kein Fluoreszenzlicht mehr ausstrahlen. Dann wird mit einem weiteren Laser entlang einer Linie senkrecht zur Stromrichtung die Fluoreszenz angeregt. Mit Hilfe einer CCD-Kamera wird die Bewegung der Linie verfolgt und aus einer Serie von Bildern die Geschwindigkeit von Volumenelemten entlang der Linie bestimmt. Diese Methode eignet sich nur für relativ unkomplizierte Strömungsverläufe. Die räumliche Auflösung ist durch die Ausdehnung des anregenden Laserstrahls und durch das optische System zur Bilderfassung gegeben. Sie liegt bei einigen μm. Gemessene Fließgeschwindigkeiten liegen im Bereich von einigen 100 μm/s.

Kernresonanzmethoden nutzen das Signal von angeregten magnetischen Momenten der Atomkerne, um deren räumliche Position und Geschwindigkeit zu bestimmen. Die Methode wird in Kapitel 7.8 ausführlicher beschrieben. Die räumliche Auflösung der Methode liegt bei eingen 10 μm in allen drei Raumrichtungen. Je nach gewünschter Ortsauflösung sind Geschwindigkeiten von einigen 100 μm/s bis

zu einigen cm/s messbar.

Die vorgestellten Methoden basieren in der Hauptsache auf optischen Messverfahren. Das bedeutet, dass das Flusssystem für die verwendete Strahlung durchsichtig sein muss und dass die Auflösung unter anderem durch Lichtbeugung begrenzt ist. Eine Ausnahme bilden die Röntgentomographie und die Magnetresonanzverfahren. Hier gelten andere Einschränkungen: Für die Röntgentomographie muss das Material im Röntgenbereich durchlässig sein. Es werden Projektionen auf zwei Raumdimensionen gemessen, was eine starke Einschränkung sein kann. Ausserdem ist ein Zweiphasensystem mit gutem Röntgenkontrast notwendig. Für Kernresonanzmethoden muss das Material im Hochfrequenzbereich durchlässig sein und es darf wegen der verwendeten Magnetfelder keine magnetischen Materialien enthalten. Dafür ist die erreichbare Auflösung schlechter als bei den meisten optischen Methoden. Jedoch sind hier bis zu drei räumliche und drei Geschwindigkeitsdimensionen zugänglich. Im Gegensatz dazu ist die Erfassung eines kompletten sechsdimensionalen Datensatzes mit allen anderen Methoden nicht ohne weiteres möglich.

Kapitel 6

Methoden der Kernspinresonanz

Dieses Kapitel soll eine kurze Einführung in die Theorie von Kernresonanzexperimenten geben. Außerdem werden die wichtigsten Aspekte der Datenverarbeitung und -auswertung aufgezeigt. Als Referenzen für dieses Thema und für eine ausführliche quantenmechanische Herleitung sind folgende Fachbücher empfehlenswert: [Fuku] [Kimm] [Mich] [Slic].

6.1 Grundlagen der Kernspinresonanz

Die Atomkerne einiger Isotope zeichnen sich durch ein nicht verschwindendes magnetisches Moment, den Kernspin aus. Beispiele für solche Isotope sind ${}^1H$,${}^2H$,${}^3He$,${}^{13}C$,${}^{14}N$ und ${}^{19}F$. Werden Atome dieser Spezies in ein magnetisches Feld eingebracht, richten sich die kernmagnetischen Momente entlang der Feldrichtung aus. Die Anzahl der quantenmechanischen Zustände, die ein isoliertes magnetisches Moment mit dem Wert $\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I}$ annehmen kann, ist durch die Drehimpulsquantenzahl I gegeben und beträgt 2I+1. γ steht dabei für das gyromagnetische Verhältnis des Kerns. Für einen Kern mit I=1/2 bedeutet dies die Existenz von zwei verschiedenen Zuständen, welche durch die Quantenzahl m beschrieben werden. m kann die Werte +1/2 und -1/2 annehmen. Interpretiert werden diese zwei Zustände als eine Orientierung der z-Komponente des magnetischen Moments parallel und antiparallel zum externen Magnetfeld. Die zugehörigen Energieeigenwerte der Zustände sind $E_m = -\gamma\hbar B_0 m$, wobei B_0 die magnetische Flussdichte des externen Feldes angibt. Da $\Delta m = 1$ gilt, ist die für den Übergang in das energetisch höher liegende Niveau nötige Energie $E = \gamma\hbar B_0$. Der Übergang kann folglich durch elektromagnetische Strahlung mit der Energie $E = \hbar\omega_L$ mit $\omega_L = \gamma B_0$ induziert werden. Die mit der Winkelgeschwindigkeit ω_L zusammenhängende Frequenz $\nu_L = \frac{\omega_L}{2\pi}$ wird deshalb als *Resonanzfrequenz* oder *Larmorfrequenz* des Kerns bezeichnet.

Die im Experiment messbare Größe ist der Erwartungswert des magnetischen Moments $\langle\vec{\mu}\rangle$. Im Gleichgewichtszustand in einem konstanten externen Magnetfeld ist nur die Komponente von $\langle\vec{\mu}\rangle$ von Null verschieden, die entlang der Feldrichtung orientiert ist. Konventionell wird die Richtung des externen Feldes mit z bezeichnet,

sodass $\vec{B_0} = B_0\vec{e_z}$ und $\langle\vec{\mu}\rangle = \langle\mu_z\vec{e_z}\rangle$ gilt. Für ein Ensemble nichtwechselwirkender Kernmomente ist die Magnetisierung im Einheitsvolumen gegeben durch:

$$M_0 = N\langle\mu_z\rangle, \tag{6.1}$$

wobei N die Teilchendichte bezeichnet. In der Hochtemperaturnäherung für paramagnetische Teilchen kann M_0 durch die Curie-Magnetisierung angenähert werden:

$$M_0 = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)B_0}{3kT}. \tag{6.2}$$

Hier steht k für die Boltzmannkonstante und T für die Temperatur.

Die Zeitentwicklung des Systems wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung beschrieben:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \mathcal{H}\Psi. \tag{6.3}$$

Hier steht Ψ für die Wellenfunktion des Systems. Der Hamiltonoperator $\mathcal{H}$ beschreibt die Wechselwirkung mit den externen elektromagnetischen Feldern. Für nicht isolierte magnetische Momente beinhaltet er zusätzlich Terme für Wechselwirkungen auf mikroskopischer Ebene. So verursachen die elektrisch geladenen Elektronen eines Moleküls ein zusätzliches Magnetfeld am Kernort. Diese Änderung führt dazu, dass sich die Resonanzfrequenz ν_L gegenüber der Resonanzfrequenz eines isolierten Kerns ändert. Der Effekt wird als *chemische Verschiebung* bezeichnet. Moleküle mit unterschiedlicher Elektronenhülle zeigen ein unterschiedliches Resonanzspektrum und können deshalb mit Kernresonanzmethoden unterscheiden und identifiziert werden. Weiterhin treten dipolare Kopplungen und bei Kernen mit $I > \frac{1}{2}$ auch quadrupolare Kopplungen auf. Im Folgenden soll von der Annahme ausgegangen werden, dass es sich bei den untersuchten Atomkernen um Wasserstoffkerne im flüssigen Aggregatzustand handelt. In diesem Fall beträgt $I = \frac{1}{2}$ und es treten keine quadrupolaren Kopplungen auf. Die Wirkung dipolarer Kopplungen wird durch die schnelle thermische Bewegung der Moleküle herausgemittelt, sodass auch dieser Term nicht zum Hamiltonoperator beiträgt.

Die messbare Grösse $\langle\vec{\mu}\rangle$ errechnet sich aus

$$\langle\vec{\mu}\rangle = \int \Psi^*\vec{\mu}\Psi d^3r. \tag{6.4}$$

In einfachen Fällen kann $\langle\vec{\mu}\rangle$ jedoch auch mit Hilfe der klassischen Gleichung

$$\frac{d\langle\vec{\mu}\rangle}{dt} = \langle\vec{\mu}\rangle \times \gamma\vec{B} \tag{6.5}$$

bestimmt werden.

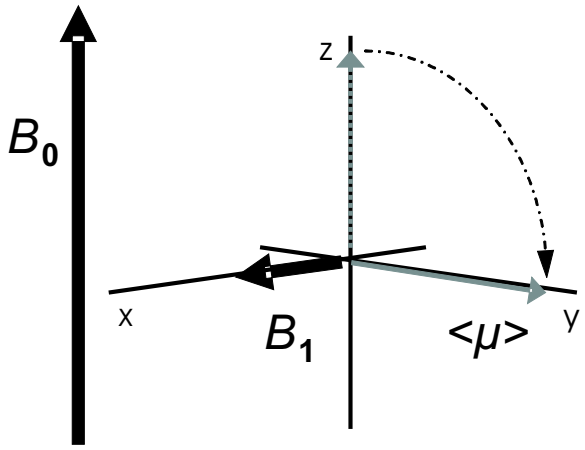


Abbildung 6.1: Wirkung von senkrecht zum externen Feld B_0 eingestrahlter resonanter Hochfrequenzstrahlung B_1 auf die Magnetisierung $\langle\vec{\mu}\rangle$: Der Vektor des Erwartungswertes der Magnetisierung wird in der yz-Ebene des mit der Resonanzfrequenz ν_L rotierenden Koordinatensystems gedreht. In einem nicht rotierenden Koordinatensystem würde sich die Spitze des Vektors auf einer spiralförmigen Abwärtsbahn bewegen.

6.2 Wirkung von Hochfrequenzpulsen

Die Einstrahlung von elektromagnetischer Strahlung mit der Resonanzfrequenz ν_L des Systems induziert Übergänge zwischen dessen Energieniveaus. Es lässt sich zeigen [Slic], dass die Wirkung von linear polarisierter elektromagnetischer Strahlung mit der magnetischen Flussdichte $\vec{B_1}(t) \propto \cos(\omega_L t)\vec{e_x}$ in der Wirkung auf das Spinsystem äquivalent der einer mit der Frequenz ν_L rotierenden Flussdichte $\vec{B_1}(t) \propto \cos(\omega_L t)\vec{e_x} + \sin(\omega_L t)\vec{e_y}$ ist. Nach Gleichung 6.5 bewirkt eine derartige Kombination aus $\vec{B_0}$- und $\vec{B_1}$-Feld eine Drehung von $\langle\vec{\mu}\rangle$ um die x-Achse eines mit ν_L rotierenden Koordinatensystems. Der Drehwinkel α berechnet sich aus

$$\alpha = \omega_L t. \tag{6.6}$$

Eine quantenmechanische Rechnung führt zu den selben Ergebnissen, sodass der einfacherere klassische Ansatz hier gerechtfertigt ist. Abbildung 6.1 visualisiert den Effekt, den ein in der x-Richtung eingestrahltes resonantes Hochfrequenzfeld hat: Der Vektor der Magnetisierung wird in der yz-Ebene eines mit ν_L rotierenden Koordinatensystems gedreht. So ist es möglich, den Vektor des Erwartungswertes der Magnetisierung in die xy-Ebene zu drehen. Der dafür notwendige Hochfrequenzstrahlungspuls wird als 90°-*Puls*oder $\frac{\pi}{2}$-Puls bezeichnet. Durch einen entsprechend länger andauernden Puls ist auch eine Umorientierung von $\langle\vec{\mu}\rangle$ in die negative z-Richtung möglich, was als 180°-*Puls* oder π-Puls bezeichnet wird und einer Inversion der Besetzungszahlen entspricht.

Im Anschluss an einen 90°-Puls liegt der Vektor des Erwartungswerts der Magnetisierung in der xy-Ebene senkrecht zum externen Magnetfeld. Aufgrund des Drehmoments, das das externe Feld $\vec{B_0}$ auf ihn ausübt, präzidiert der Vektor in dieser Ebene

mit der Resonanzfrequenz des Kerns. Die sich bewegende Magnetisierung kann nun in einer geeigneten Empfängerspule eine messbare elektrische Spannung induzieren. Diese dient als experimentelle Messgröße. Das Signal $U_1(t) = U_0 \cos(\omega_L t + \phi)$ ist proportional der Magnetisierung M_0: $U_1(t) \propto M_0 \cos(\omega_L t + \phi)$. Ein solches Messsignal ist jedoch unvollständig: es beschreibt eine Schwingung und keine Rotation. Informationen über die Drehrichtung gehen verloren. Sie können erhalten werden, indem zusätzlich ein um 90° phasenversetztes Signal gemessen wird: $U_2(t) \propto M_0 \sin(\omega_L t + \phi)$. Die Kombination beider Signale zu $U(t) \propto M_0 e^{i(\omega_L t + \phi)}$ beschreibt die Rotation der Magnetisierung vollständig. Der genaue Wert der drei Parameter M_0, ω_L und ϕ hängt von den Wechselwirkungen ab, die das Spinsystem in der Evolutionsphase zwischen der Anregung der Kernmomente und der Messung des Signals beeinflussen. Wie bereits erwähnt, wird die Resonanzwinkelgeschwindigkeit ω_L durch Wechselwirkungen mit der Elektronenhülle eines Moleküls verändert, sodass Atomkerne der selben Spezies, die innerhalb eines Moleküls an chemisch nicht äquivalenten Positionen sitzen oder zu verschiedenen Molekülen gehören, ein Hochfrequenzsignal mit leicht unterschiedlichen Frequenzen aussenden. Das Messsignal ist die Summe der Einzelbeiträge:

$$U(t) \propto \sum_K M_0(K) e^{i(\omega_{L,K} t + \phi(K))}. \tag{6.7}$$

Der Index K steht in diesem Fall für nicht äquivalente Kerne. $M_0(K)$ bezeichnet deren jeweilige Gleichgewichtsmagnetisierung, $\omega_{L,K}$ ihre Resonanzwinkelgeschwindigkeit und $\phi(K)$ eine für jedes K individuelle Phasenverschiebung, die zum Beispiel durch inter- oder intra-molekulare Kopplungen verursacht sein kann. Das gemessene Signal lässt sich durch eine Fouriertransformation in die Beiträge der verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten $\omega_{L,K}$ zerlegen: Wird der Einfachheit halber eine mögliche Phasenverschiebung ϕ vernachlässigt, so ergibt sich die Fouriertransformierte zu

$$\sum_K M_0(K) e^{i\omega_{L,K} t} \quad \overset{\text{FT}}{\rightarrow} \quad \sum_K M_0(K) 2\pi\delta(\omega - \omega_{L,K}). \tag{6.8}$$

Sie besteht aus einer Reihe von Deltafunktionen, die den auftretenden Frequenzen zugeordnet sind. Ihre integralen Flächen sind ein Maß für die Spindichte der jeweiligen Komponente.

6.3 Relaxation

Nach einem 90°-Puls ist die Magnetisierung nicht unendlich lange in der xy-Ebene messbar. Grund dafür sind *Relaxationsprozesse*. Durch Wechselwirkung der magnetischen Momente mit dem Gitter können Übergänge zwischen den Kernzuständen erfolgen. Als Gitter wird hierbei das umgebende Medium bezeichnet, welches als unendlich großes Energiereservoir angesehen wird. Im Laufe der Zeit nimmt das System wieder seinen Gleichgewichtszustand ein, in dem die Magnetisierung entlang der Ausrichtung des externen Feldes orientiert ist. Messbar sind jedoch nur

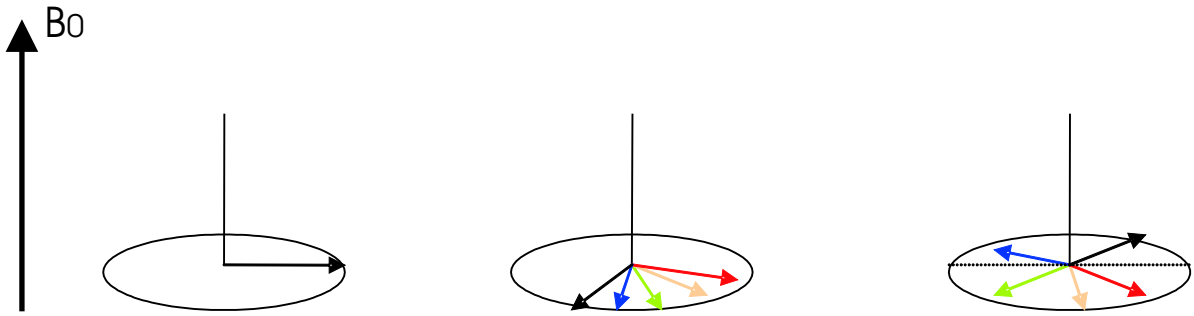


Abbildung 6.2: Auffächern der einzelnen Magnetisierungsvektoren in der xy-Ebene des mit der Resonanzfrequenz rotierenden Koordinatensystems aufgrund von Spin-Spin-Wechselwirkungen. Links: Unmittelbar nach dem 90°-Puls haben alle Magnetisierungsvektoren die gleiche Orientierung. Mitte: Mit der beginnenden Auffächerung erniedrigt sich die Gesamtmagnetisierung und damit auch das Messsignal. Rechts: Starke Auffächerung, die Vektorsumme der Einzelmomente verschwindet und ein Signal ist nicht mehr messbar.

die Komponenten der Magnetisierung, die senkrecht zum externen Feld ausgerichtet sind. Die Reorientierung der Magnetisierung in z-Richtung erfolgt exponentiell mit einer als T_1 bezeichneten Zeitkonstanten und wird als T_1-*Relaxation* bezeichnet. Da das Probensystem sich zu Beginn jedes Experimentes oder Teilexperimentes im thermodynamischen Gleichgewicht befinden muss, kann das nächste Experiment erst begonnen werden, wenn die T_1-Relaxation vollständig abgelaufen ist. Folglich muss zwischen zwei Teilexperimenten eine Wartezeit von etwa fünf mal T_1 eingehalten werden.

In realen Proben liegt nicht ein einzelnes magnetisches Moment vor, sondern die Magnetisierung ist die Summe einer Vielzahl von Einzelmomenten. Unmittelbar nach dem 90°-Puls sind alle diese Einzelmomente in der xy-Ebene gleich orientiert und präzessieren in Phase. Durch Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen einzelnen magnetischen Momenten kommt es jedoch zu Phasenverschiebungen in der Rotation. Im Laufe der Zeit fächern die Momente in der xy-Ebene auf, was zu einer Verringerung der sich aus der Vektorsumme ergebenden Gesamtmagnetisierung führt. Dieser Prozess ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Er führt zu einem exponentiellen Abklingen des Messsignals. Die Zeitkonstante der Abklingfunktion wird als T_2 und der Prozess als T_2-*Relaxation* bezeichnet. In Flüssigkeiten und Festkörpern ist die T_2-Relaxation der dominierende Prozess der Signalabschwächung.

Spin-Spin-Wechselwirkungen sind nicht der einzige mögliche Grund für das Auffächern der Magnetisierungsvektoren. Auch Feldinhomogenitäten haben diesen Effekt. Die Larmorfrequenz, mit der die magnetischen Momente in der xy-Ebene präzessieren, ist von der magnetischen Flussdichte am Kernort abhängig. Feldinhomogenitäten, also lokale Abweichungen ΔB von der homogenen Flussdichte B_0, führen zum Auftreten von magnetischen Momenten mit von der Grundfrequenz abweichenden Präzessionswinkelgeschwindigkeiten $\Delta\omega = \gamma\Delta B$. Dies führt zu einer zeitabhängigen Phasendifferenz $\Delta\phi = \Delta\omega t$ der Präzession. Die magnetischen Momente fächern auf, und das Signal wird schwächer. Da nach einem 90°-Puls nicht

unterscheidbar ist, ob die Signalabschwächung durch Dephasierung durch Spin-Spin-Wechselwirkungen oder durch Feldinhomogenitäten verursacht wird, werden beide Prozesse zusammen als T_2^*-Relaxation bezeichnet, wobei T_2^* die Zeitkonstante des entsprechenden exponentiellen Signalabfalls angibt. Weil die Dephasierung durch Feldinhomogenitäten der schnellere der beiden Prozesse ist, gilt $T_2 > T_2^*$.

Klassisch kann die Zeitentwicklung der Magnetisierung im mit ν_L rotierenden Koordinatensystem unter Einbeziehung der T_1- und T_2-Relaxationseffekte durch die phänomenologischen Bloch-Gleichungen beschrieben werden:

$$\frac{dM_x}{dt} = \left(\vec{M} \times \gamma\vec{B}\right)_x - \frac{M_x}{T_2} \tag{6.9}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \left(\vec{M} \times \gamma\vec{B}\right)_y - \frac{M_y}{T_2}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \left(\vec{M} \times \gamma\vec{B}\right)_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}.$$

Die Lösung dieser Gleichungen ergibt sich zu:

$$M_{x,y}(t) = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \qquad M_z(t) = M_0\left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right), \tag{6.10}$$

wobei als Anfangsbedingung $M_z(0) = 0$ und $M_{x,y}(0) = M_0$ gewählt wurde. $M_{x,y}$ bezeichnet den Betrag der Magnetisierung in der xy-Ebene. Im inhomogenen Magnetfeld ist T_2 durch T_2^* zu ersetzen.

6.4 Das Spin-Echo

Das Abklingen der Magnetisierung durch Feldinhomogenitäten ist im Gegensatz zur T_1- und T_2-Relaxation kein statistischer, sondern ein systematischer Effekt. Die durch ihn verursachte lokale Phasenverschiebung der Rotation ist quantifizierbar: $\Delta\phi(\vec{r}, t) = \Delta\omega_L(\vec{r})t$. Wird nach einer Zeit t_1 ein 180°-Hochfrequenzpuls eingestrahlt (siehe Abbildung 6.3), ändert sich das Vorzeichen der bis zu diesem Zeitpunkt akkumulierten Phasenverschiebung: $\Delta\phi(\vec{r}, t = t_1) = -\Delta\omega_L(\vec{r})t_1$. Zu einer Zeit t_2 nach dem 180°-Puls beträgt die lokale Abweichung folglich:

$$\Delta\phi(\vec{r}, t_1 + t_2) = \Delta\omega_L(\vec{r})(-t_1 + t_2) = \gamma\Delta B(\vec{r})(-t_1 + t_2). \tag{6.11}$$

Sie verschwindet für $t_1 = t_2$. Zu diesem Zeitpunkt wird das Signal refokussiert: Ein Spin-Echo entsteht. Die Signalamplitude ist durch T_1- und T_2-Relaxationen gegenüber der Amplitude unmittelbar nach der Anregung durch den 90°-Hochfrequenzpuls verringert. Diese Abschwächung kann durch Gleichung 6.9 bestimmt werden. Der Vorteil von auf Spin-Echos basierenden Pulssequenzen besteht darin, dass zwischen der Anregung des Systems und dem Auslesen des Signals mehr

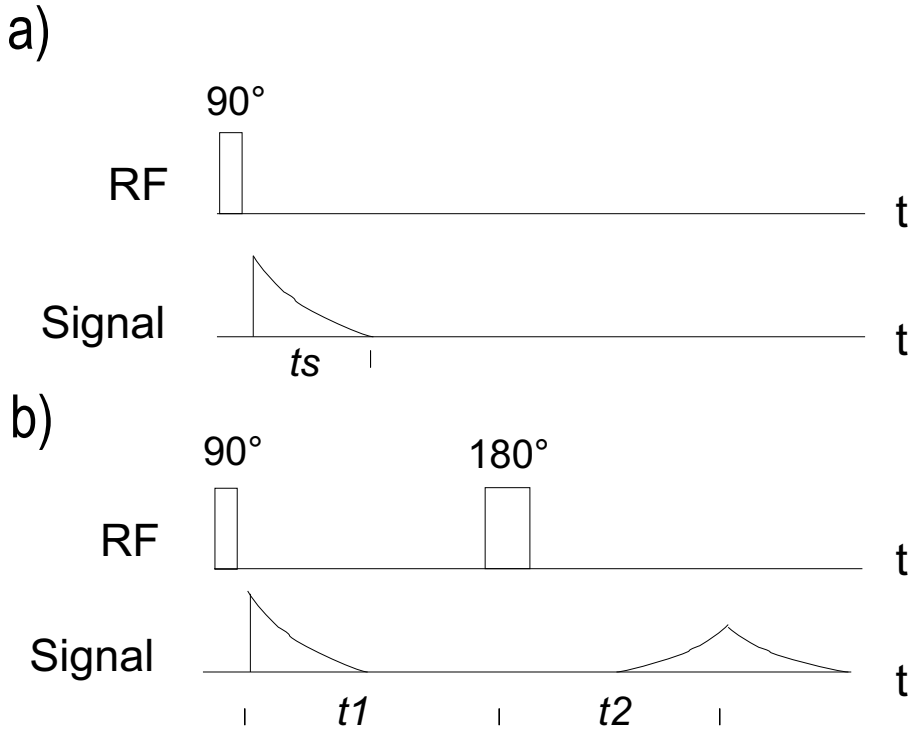


Abbildung 6.3: Die zwei grundlegendsten NMR Pulssequenzen im Vergleich: a) Nach der Anregung durch einen 90°-Hochfrequenz-Puls zerfällt die Signalamplitude hauptsächlich durch T_2^*-Relaxationsprozesse innerhalb der Zeit t_s. Zusätzliche Komponenten einer Pulssequenz müssen in diesem Zeitraum ausgeführt worden sein. b) Durch einen zusätzlichen 180° Hochfrequenzpuls wird das Signal nach einer Zeit $t = t_1 + t_2 = 2t_1$ refokussiert. Das Maximum der Signalamplitude ist hauptsächlich durch T_2-Relaxation verringert. Da dieser Prozess langsamer ist, bleibt mehr Zeit für die Ausführung weiterer Pulssequenz-Elemente.

Zeit für die Manipulation und Evolution des Spinsystems zur Verfügung steht, wie die Gegenüberstellung der Pulssequenzen für den freien Zerfall und für ein Spin-Echo in Abbildung 6.3 verdeutlicht. Die hier dargestellte einfachste Form des Spin-Echos wird, nach ihrem Entwickler, auch Hahn-Echo genannt [Hahn50]. Weitere Echo-Techniken werden zum Beispiel in [Kimm] beschrieben.

6.5 Signalabschwächung durch Diffusion

Moleküle in Flüssigkeiten und Gasen sind nicht ortsfest, sondern bewegen sich aufgrund ihrer thermischen Energie. Diese Bewegung ist im einfachsten Fall der nicht eingeschränkten Diffusion in einem homogenen Medium stochastisch und unkorreliert. Die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\vec{r} - \vec{r_0}, t)$, dass ein Teilchen, welches sich zur Zeit $t_0 = 0$ am Ort $\vec{r_0}$ befindet, zur Zeit t am Ort $\vec{r}$ zu finden ist, ist Gauss-verteilt:

$$p(\vec{r} - \vec{r_0}, t) = \frac{1}{(4\pi D(t))^{n/2}} e^{\frac{(\vec{r}-\vec{r_0})^2}{4Dt}}. \tag{6.12}$$

In dieser Gleichung steht D für den (temperaturabhängigen) Diffusionskoeffizienten und n für die räumliche Dimensionalität der Geometrie. Der Diffusionskoeffizient kann in inhomogenen Medien richtungsabhängig sein. Er hat dann tensoriellen Charakter. Mit Hilfe der oben angegebenen Verteilung lässt sich das mittlere Verschiebungsquadrat berechnen. Mit $\vec{r_0} = \vec{0}$ ergibt sich:

$$\langle r^2 \rangle = 2nDt. \tag{6.13}$$

Für Moleküle, die sich in einem räumlich inhomogenen externen Magnetfeld bewegen, kann die in der Zeit t akkumulierte Phasendifferenz nicht mehr durch die Gleichung $\Delta\phi = \gamma \Delta B t$ beschreiben werden. Stattdessen muss über die Phasendifferenzen integriert werden, die während der Bewegung des Teilchens erzeugt werden:

$$\Delta\phi(t) = \gamma \int_0^t \Delta B(r(t'))dt'. \tag{6.14}$$

Ein Spin-Echo refokussiert lediglich das Signal ortsfester Kernmomente oder das Signal von Kernmomenten, deren Phasendifferenz sich zu diesem Zeitpunkt zufällig zu Null oder einem Vielfachen von 2π addiert. Diffusion führt zu einer Verringerung des Signals. Generell ist die durch Diffusion verursachte Abschwächung A_D des Signals gegeben durch

$$A_D(t) = e^{-\frac{1}{2}\langle \Delta\phi^2(t) \rangle}. \tag{6.15}$$

6.6 Apodisation und Filterung

Wenn das Signal eine exponentiellen Abschwächung durch Relaxationsprozesse und Diffusionsprozesse zeigt, besteht seine Fouriertransformierte nicht mehr aus Delta-Funktionen, sondern aus Lorentzkurven:

$$\sum_K M_0(K) e^{i\omega_{L,K}t} e^{-\frac{t}{T}} \overset{\text{FT}}{\longrightarrow} \sum_K M_0(K) \left(\frac{T}{1 + (\omega_{L,K} - \omega)^2 T^2} + i \frac{(\omega_{L,K} - \omega)T^2}{1 + (\omega_{L,K} - \omega)^2 T^2} \right). \tag{6.16}$$

Der Realteil dieser Funktion weist eine Halbwertsbreite von $\frac{1}{\pi T}$ auf.

Gewöhnlich dauert eine Signalakquisition nicht an, bis das Signal vollständig auf Null abgeklungen ist. Um eine artefaktfreie Fouriertransformierte des Signals zu erhalten, ist jedoch theoretisch eine Integration über die komplette, unendlich große Zeitdomäne notwendig. Bei einem endlich ausgedehnten Messsignal trägt der Rest der Zeitdomäne mit dem Wert Null bei. Dies bedeutet, dass das Signal stufenförmig von einem endlichen Wert auf Null fällt, eine Konstellation, die einer Multiplikation des unendlich lange abklingenden Signals mit einer Stufenfunktion entspricht. Die Fouriertransformierte von zwei miteinander multiplizierten Funktionen ist durch die Faltung der Fouriertransformierten der einzelnen Funktionen gegeben. Die Fouriertransformierte einer Stufenfunktion ist eine sinc-Funktion:

$$\left.\begin{array}{ll} 1 & \text{für } |t| < T \\ 0 & \text{für } |t| > T \end{array}\right\} \quad \begin{array}{c} \text{FT} \\ \longrightarrow \end{array} \quad \frac{\sin(\omega T)}{\pi\omega}. \tag{6.17}$$

Abbildung 6.4 zeigt den Effekt der Faltung einer Lorentzkurve mit einer sinc-Funktion: Neben dem Hauptmaximum treten Nebenmaxima auf. Soll deren Erscheinen vermieden werden ist sicherzustellen, dass das Signal am Ende des Messfensters auf Null abfällt. Erreicht werden kann dies, indem das Messsignal mit einer entsprechend abfallenden Funktion multipliziert wird. Wird lediglich der Signalzerfall gemessen, eignet sich eine Exponentialfunktion, deren Fouriertransformierte wiederum eine Exponentialfunktion ist. Abbildung 6.4 veranschaulicht den Effekt einer solchen mathematischen Operation. Besteht das Signal aus dem gesamten Echo, werden normalerweise eine Sinusfunktion, ein quadrierter Sinus oder eine Gaussfunktion verwendet. Auch deren Fouriertransformierten zeigen keine Nebenmaxima. Es kann jedoch durch die Faltung mit der Fouriertransformierten dieser sogenannten *Fensterfunktionen* zur Verbreiterung der ursprünglichen Linien im Frequenzraum kommen.

Fensterfunktionen dienen auch als Rauschfilter. Sie sorgen dafür, dass das Signal auf Null abfällt, wenn es zu kleinen Werten relaxiert ist. Der Messwert an diesen Stellen ist nämlich keineswegs Null, sondern wird durch das Rauschen bestimmt, welches auf diese Weise unterdrückt wird. Ist bekannt, über welche Frequenzbandbreite sich das Signal ungefähr erstreckt, können digitale (und analoge) Filter verwendet werden, um Frequenzen außerhalb dieses Bereichs zu eliminieren, da diese mit Sicherheit dem Rauschen zuzuordnen sind.

6.7 Auflösung

Bei hinreichend schmalen Linienbreiten ist die Auflösung durch die Eigenschaften der Fouriertransformation gegeben. Um eine in einem Signal enthaltene Frequenz eindeutig bestimmen zu können, ist es notwendig, dass mindestens zwei Messpunkte während einer Periode der Schwingung aufgenommen werden. Ist t_d der Zeitabstand zwischen zwei Messpunkten, so ist die größte eindeutig identifizierbare Frequenz gegeben durch

$$\nu_{max} = \frac{1}{2t_d}. \tag{6.18}$$

Dieser Zusammenhang wird als *Nyquist-Theorem* oder *Abtast-Theorem* bezeichnet. Schwingungen mit höheren Frequenzen $\nu = \nu_{max} + \nu_+$ falten in den durch Gleichung 6.18 gegebenen Frequenzraum zurück und erscheinen an der Position $\nu_{max} - \nu_+$. Bei der Planung einer Messung ist t_d derart zu wählen, dass das komplette vorhandene Frequenzspektrum eindeutig abgebildet werden kann.

Die Auflösung des Frequenzspektrums ist durch die Anzahl der berechneten Punkte N_{FT} gegeben, die den Bereich von $-\nu_{max}$ bis ν_{max} abdecken. Bei der üblicherweise verwendeten schnellen Fouriertransformation ist diese gleich der Anzahl der komplexen Messpunkte. $\Delta\nu$ ergibt sich aus

$$\Delta\nu = \frac{2\nu_{max}}{N_{FT}} = \frac{1}{t_d N_{FT}} = \frac{1}{T_M}, \tag{6.19}$$

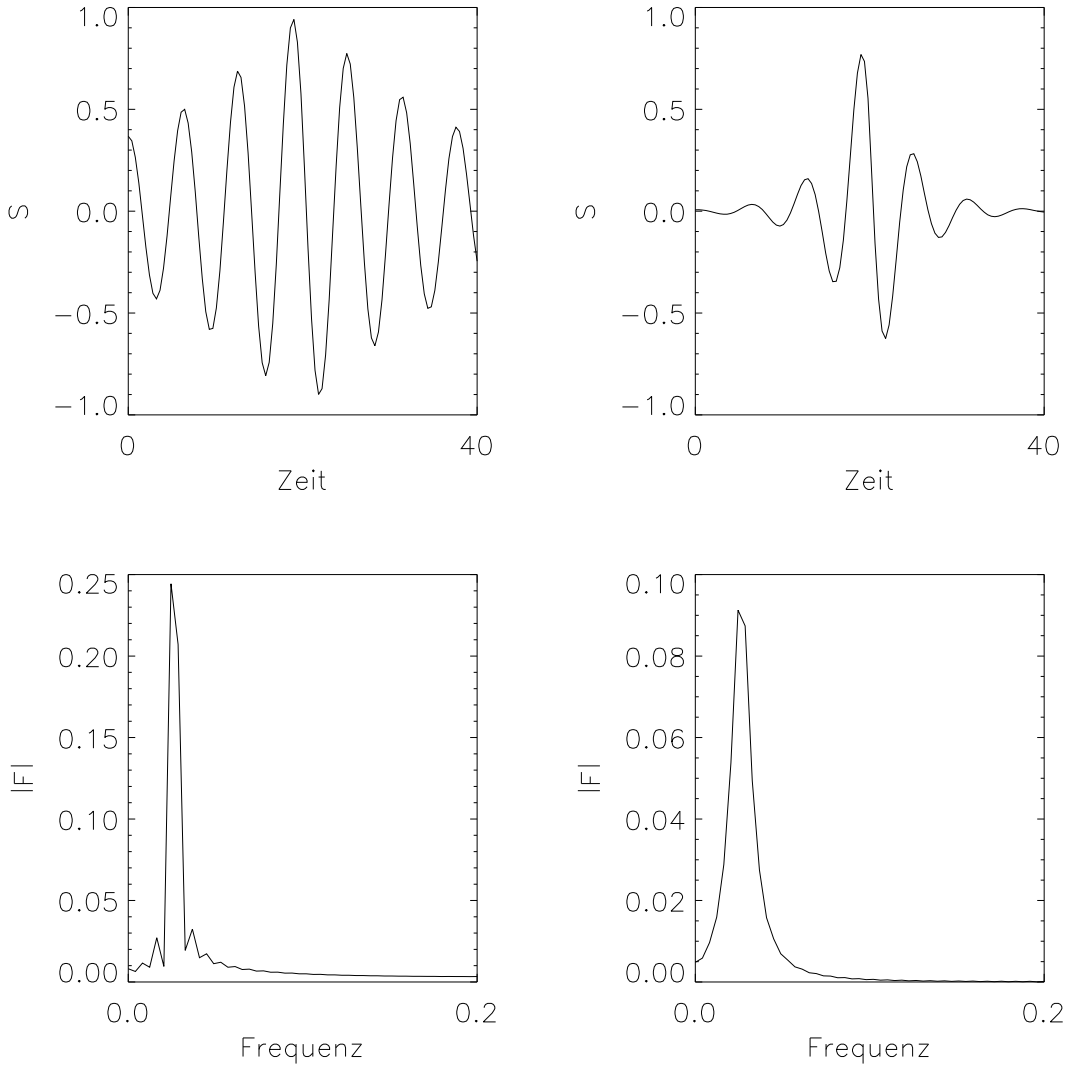


Abbildung 6.4: Obere Reihe: Links: Monofrequente Oszillation, die exponentiell ansteigt und abfällt, vergleichbar dem Signal eines Spin-Echos. Das Signal bricht an den Rändern des Zeitfensters abrupt ab. Rechts: Das selbe Signal, jedoch durch Multiplikation mit einer Fensterfunktion an den Rändern des Zeitfensters auf Null abfallend. Untere Reihe: Der Betrag der Fouriertransformierten der darüber abgebildeten Funktion. Der abrupte Signalabbruch führt zu deutlich sichtbaren Nebenmaxima, während die Anwendung der Fensterfunktion diese bei gleichzeitiger Linienverbreiterung unterdrückt.

wobei T_M die Dauer der Datennahme bezeichnet. Um zwei Maxima im Frequenzspektrum trennen zu können, ist T_M so zu wählen, dass die erreichte Auflösung feiner ist als der Abstand der Maxima. Dann wird auch das dazwischenliegende Minimum abgebildet, und die Maxima können getrennt wahrgenommen werden.

In der Realität sind die Frequenzlinien nicht Delta-förmig, sondern Lorentz-förmig mit einer Halbwertsbreite $\frac{1}{\pi T}$. Die Auflösung wird in diesem Fall auch durch die Linienbreite bestimmt. Nach dem *Rayleigh-Kriterium* können die Signale zweier optischer Punktquellen voneinander getrennt werden, wenn das Hauptmaximum der einen Quelle mit dem ersten Minimum der zweiten Quelle zusammenfällt. Auf die Unterscheidbarkeit zweier Signale im Frequenzraum des fouriertransformierten Messsignals übertragen bedeutet dies, dass die Kurven der Einzelsignale in Höhe der Halbwertsbreite nicht überlappen dürfen bzw. dass die Kurve, welche sich aus der Summe der Signale ergibt, zwischen den beiden Maxima ein Minimum mit einer Höhe von höchstens 81 % der Maximalamplitude aufweisen muss. Je schneller ein Signal zerfällt, desto breiter sind die Lorentzkurven, die den einzelnen Frequenzkomponenten zugeordnet sind. Dieser Effekt ist in Abbildung 6.5 veranschaulicht: Ein starker exponentieller Abfall, der zum Beispiel durch T_2-Relaxation oder Diffusion im inhomogenen Feld verursacht sein kann, kann dazu führen, dass die Einzelkomponenten des Spektrums nicht mehr unterscheidbar sind. Das Gleiche gilt auch für Linienverbreiterungen durch schlecht gewählte Fensterfunktionen.

6.8 Rauschen

Die hauptsächliche Quelle des Rauschens ist das elektronische Rauschen der Empfängerspule. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis $\frac{S}{R}$ der Messdaten ist näherungsweise gegeben durch [Eccl86],[Calla87]:

$$\frac{S}{R} = \frac{\mu_0 V_P \chi_0 \omega_L^{\frac{7}{4}}}{5,8 a \gamma} \left(k_B T_S \sigma \Delta f F\right)^{-\frac{1}{2}} \left(\mu_0 \rho\right)^{-\frac{1}{4}} . \tag{6.20}$$

R bezeichnet in diesem Fall den quadratischen Mittelwert der Rauschamplitude, V_P steht für das Probenvolumen, χ_0 für die Suszeptibilität der Probe, a für den Spulenradius, k_B für die Boltzmann-Konstante, F für das charakteristische (elektronische) Rauschen des Spektrometers und T_S für die Spulentemperatur. σ beschreibt einen Korrekturfaktor, der von den elektronischen Eigenschaften der Spule abhängt, Δf die Frequenzbandbreite der Spule und ρ den (temperaturabhängigen) Spulenwiderstand. Ein günstiges Signal-zu-Rausch-Verhältnis geht demnach mit einem hohen Füllfaktor der Probe in der Spule ($\frac{V_P}{a}$), einer schmalen Frequenzbandbreite, einer niedrigen Spulentemperatur, hohen Magnetfeldern (hohes ω_L) und einer in ihren elektronischen Eigenschaften sorgfältig konstruierten und optimierten Spule einher. Experimentelle Beschränkungen führen jedoch dazu, dass nicht jeder dieser Parameter optimal eingestellt werden kann. So ist mit einer Abkühlung der Spule ein hoher technischer Aufwand verbunden und die Forderung nach einem hinreichend breiten

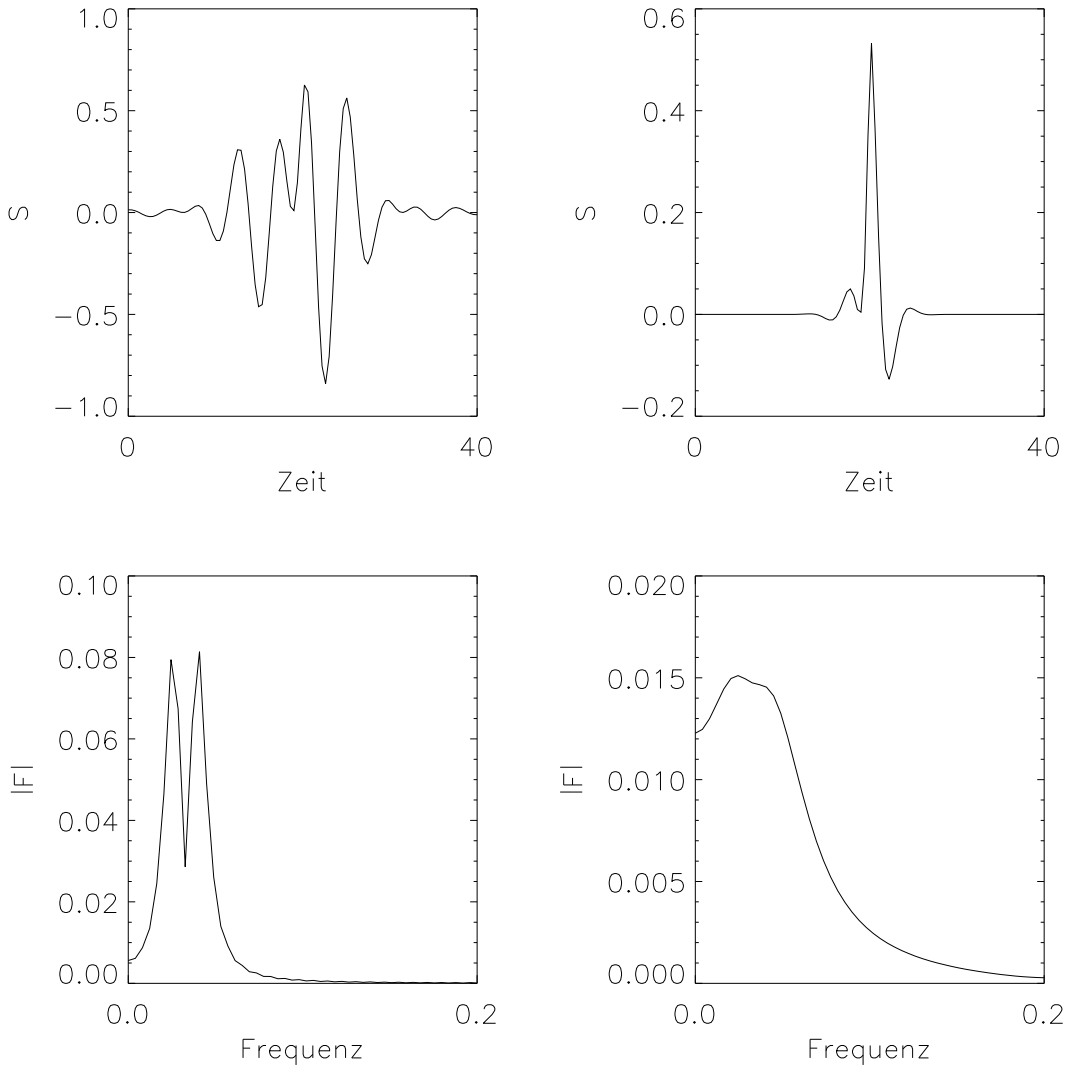


Abbildung 6.5: Obere Reihe: Bifrequente Oszillation mit unterschiedlich starkem exponentiellen Anstieg und Abfall. Untere Reihe: Betrag der Fouriertransformierten der oben dargestellten Funktionen. Ein starker exponentieller Signalabfall führt zu einer starken Linienverbreiterung, sodass die beiden Maxima im rechten Beispiel nicht mehr trennbar sind.

abgetasteten Frequenzraum ist nicht mit einer schmalen Frequenzbandbreite vereinbar. Durch N-fache Wiederholungen der Messsequenz und der damit möglichen Akkumulation des Signals kann das Signal-zu-Rausch-Verhältnis um den Faktor $\sqrt{N}$ gesteigert werden. Diese Methode ist nicht sehr effektiv, oft jedoch die einzige verbliebene Möglichkeit, ein günstigeres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

Fensterfunktionen können dazu beitragen, den Einfluss des Rauschens zu verringern: Sie bewirken, dass das Signal am Rande des Messfensters gegen Null geht. Da in diesen Bereichen oft Rauschen das bereits stark abgefallene Signal dominiert, wird dort hauptsächlich die Rauschamplitude verringert. Speziell wenn ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis am Rand des Messfensters ein Vergrößern des Messfensters nicht sinnvoll erscheinen lässt ist es üblich, das Messfenster durch das Anhängen einer Anzahl von Nullwerten nachträglich zu verlängern. Dieser Prozess wird *Nullfüllung* genannt. Die erhöhte Anzahl von 'Messpunkten' führt zu einer feineren Auflösung der Fouriertransformierten. Die Nullwerte enthalten zwar keine zusätzliche Information, jedoch auch kein Rauschen. Da bei der Fouriertransformation jeder Messpunkt zu jedem Punkt der Frequenzdomäne beiträgt, würde die Messung eines größeren Fensters, welches jedoch streckenweise reines Rauschen enthält, die gesamte Funktion qualitativ verschlechtern.

Kapitel 7

Bildgebende Kernresonanzmethoden

Ein NMR-Messsignal enthält drei Parameter, die Informationen über das Probensystem liefern (siehe Gleichung 6.7): Die Amplitude S, die Winkelgeschwindigkeit ω und die Phase ϕ. Im einfachsten Ansatz besteht Bildgebung in der Kartierung der Amplitude $S(\vec{r})$. Unmittelbar nach der Anregung ist die Anfangsamplitude $S_0(\vec{r})$ durch die lokale Spindichte gegeben. Zum Zeitpunkt der Datennahme ist sie durch Relaxationsprozesse und dynamische Prozesse wie Diffusion und Fluss vermindert. Die während des Zeitfensters des Experiments dominierenden Prozesse bestimmen den Kontrast der Abbildung, wobei lokal unterschiedliche Prozesse zum Kontrast beitragen können. Wird der Kontrast von genau einem Parameter bestimmt, entspricht das Experiment der *Kartierung* dieses Parameters. Ist die Herkunft des Kontrastes unklar oder von unterschiedlichen Parametern abhängig, liegt eine *Abbildung* oder *bildgebendes Experiment* vor. Eine Anpassung der Pulssequenz erlaubt in gewissem Rahmen eine Wahl des dominierenden Kontrastparameters. So kann zum Beispiel die Magnetisierung im Laufe der Pulssequenz in z-Richtung gespeichert und zu einem späteren Zeitpunkt ausgelesen werden, was den Einfluss von T_2-Relaxation einschränkt. Auch können der Probe paramagnetische Kontrastmittel zugesetzt werden, die lokal den Signalzerfall beschleunigen. In einem hinreichend homogenen Probensystem kann angenommen werden, dass die das Signal beeinflussenden Prozesse über die Probe nicht variieren. In diesem Fall ist das gemessene Signal der lokalen Spindichte proportional. Die folgenden Referenzen geben einen Überblick über die Theorie und Praxis von NMR-Bildgebungsexperimenten sowie über mögliche Anwendunggsgebiete: [Calla] [BlumI] [BlumIII] [BlumII] [Kimm] [Mans] [Morr].

7.1 Grundlagen der Ortskodierung

Die einfachste Art, Ortsinformationen zu kodieren, ist über die Winkelgeschwindigkeit ω. Dem homogenen externen Magnetfeld wird während der Datennahme ein konstanter Gradient G der Flussdichte, zum Beispiel in x-Richtung, überlagert. Die

magnetische Flussdichte und somit die Resonanzfrequenz sind dann ortsabhängig:

$$B(x) = B_0 + G_x x \qquad \omega(x) = \gamma(B_0 + G_x x) = \omega_0 + \Delta\omega(x). \tag{7.1}$$

Beiträge zum Signal, die verschiedene Frequenzen aufweisen, lassen sich mit Hilfe einer Fouriertransformation trennen. Da der Zusammenhang zwischen Ort und Winkelgeschwindigkeit, $\Delta\omega = \gamma G_x x$, bekannt ist, lässt sich die Frequenzdimension direkt in eine Ortsdimension umrechnen.

Aufgrund der 2π-Periodizität der harmonischen Funktionen ist es lediglich möglich, einen Bereich

$$-\frac{\pi}{\gamma G_x \Delta t} \leq x \leq \frac{\pi}{\gamma G_x \Delta t} \tag{7.2}$$

eindeutig abzubilden. In dieser Gleichung steht Δt für die Zeitdifferenz zwischen zwei Messpunkten. Signalbeiträge, die außerhalb dieses *Bildbereichs* erzeugt werden, werden in den Bereich zurückgefaltet und erzeugen Bildartefakte.

Die Ortsauflösung ist gegeben durch die Gradientenamplitude G, die Zeitdifferenz Δt zwischen zwei Messpunkten und die Anzahl der Punkte der Fourier-Transformation N_{FT}:

$$\Delta x = \frac{2\pi}{\gamma G_x N_{FT} \Delta t}. \tag{7.3}$$

Ein Gradient kann immer nur entlang einer ausgezeichneten Raumrichtung angelegt werden. Die Abbildung, welche durch einfache Frequenzkodierung möglich ist, entspricht einem Profil der Probe entlang der Gradientenrichtung, wobei das Signal über die anderen zwei Raumdimensionen integriert und somit gemittelt wird. Um eine zwei- oder dreidimensionale Abbildung zu erhalten, wird eine Technik benötigt, mit der auch Signale entlang der übrigen Raumrichtungen unterschieden werden können. Eine Möglichkeit ist die Aufnahme von Profilen entlang einer Reihe von Achsen, welche durch den Koordinatenursprung gehen und jeweils um einen festen Winkel $\Delta\phi$ zueinander gedreht sind. Um eine dreidimensionale Abbildung zu erhalten, wird die Lage der Achse zusätzlich um den Winkel θ variiert. Diese Technik wird als *Projektions/Rekonstruktions-Technik* bezeichnet [Laut73]. Die Messpunkte liegen im reziproken Raum auf äquidistanten Polarkoordinaten. Die Abbildung des Ortsraums läßt sich durch eine Fouriertransformation berechnen, welche Filter zur Umrechnung auf kartesische Koordinaten enthält.

Weitaus üblicher ist die Kodierung von zusätzlicher Ortsinformation in der Phase ϕ des Messsignals. Dazu werden Feldgradientenpulse mit der Zeitdauer T in die Pulssequenz eingefügt. Während der Wirkungsdauer eines Gradientenpulses zeigt die Larmorfrequenz eine Ortsabhängigkeit enlang der Achse des Pulses, zum Beispiel entlang der y-Achse. Nach dem Puls präzedieren die magnetischen Momente der Probe wieder mit der gleichen Winkelgeschwindigkeit, haben jedoch durch die kurzzeitig veränderte Frequenz entlang einer Raumachse eine positionsabhängige Phasendifferenz mit dem Wert

$$\Delta\phi(y) = \gamma G_y y T \tag{7.4}$$

aufgeprägt bekommen. Praktisch ist es nicht möglich, Beiträge mit unterschiedlicher Phasendifferenz aus dem Messsignal zu extrahieren. Aus diesem Grund muss eine Serie von Experimenten durchgeführt werden, die sich in der Amplitude des Gradientenpulses unterscheiden. Zwischen zwei Messungen wird diese schrittweise um ΔG_y variiert. Die Phasenverschiebung ändert sich dann jeweils um einen ortsabhängigen Betrag $\Delta\phi(y)$. Diese Änderung ist äquivalent zu einer durch eine positionsabhängige Winkelgeschwindigkeit $\omega(y) = \Delta\phi(y)/T$ verursachten Änderung. Deshalb kann nun eine Fouriertransformation Signalanteile trennen, die verschiedenen Orten y entstammen. Der Bildbereich ist gegeben durch:

$$-\frac{\pi}{\gamma T \Delta G_y} \leq y \leq \frac{\pi}{\gamma T \Delta G_y}, \tag{7.5}$$

und die Auflösung berechnet sich zu:

$$\Delta y = \frac{2\pi}{\gamma T N_{FT} \Delta G_y}. \tag{7.6}$$

Der Vorteil der Frequenzkodierung gegenüber der Phasenkodierung besteht in der Tatsache, dass eine komplette Ortsdimension in einer Messkurve kodiert ist. Für eine Phasenkodierung muss das Experiment mehrfach mit unterschiedlichen Gradientenamplituden durchgeführt werden, was bei einer feinen Rasterung sehr zeitaufwändig werden kann. Andererseits gilt der Zeitvorteil nur für eine Dimension. Zusätzliche Dimensionen müssen enweder durch Rastern der Winkel der Gradientenachse oder mit Hilfe von schrittweise veränderten Gradientenamplituden gemessen werden. Der Vorteil der Phasenkodierung gegenüber der Frequenzkodierung liegt in der Unempfindlichkeit der Phasenkodierung gegenüber lokalen Änderungen der Resonanzfrequenz. Die Fouriertransformation ist nur empfindich auf die Änderung der Phase zwischen Messungen mit verschiedenen Gradientenamplituden, nicht aber auf einen konstanten Fehler in der Phase, der zum Beispiel durch lokale Feldinhomogenitäten verursacht sein kann. Bei der Frequenzkodierung werden lokale Änderungen der Resonanzfrequenz fälschlicherweise als räumliche Verschiebung interpretiert. Abbildung 7.1 zeigt eine Standard-Pulssequenz für dreidimensionale Bildgebungsexperimente. Eine (beliebige) Raumrichtung wird frequenzkodiert, während die übrigen beiden Raumrichtungen phasenkodiert werden.

7.2 Schichtselektion

Die Aufnahme von zwei- oder drei-dimensionalen Bildern einer Probe kann sehr zeitaufwändig sein. Eine Messung von weniger als drei Dimensionen bedeutet jedoch, dass über die Informationen der nicht kodierten Dimensionen gemittelt wird. Wenn die Probe in diesen Richtungen nicht homogen ist, muss eine solche Mittelung vermieden werden. Eine Alternative zur dreidimensionalen Messung ist die Schichtselektion. Dabei wird die Tatsache genutzt, dass die Hochfrequenzpulse im Frequenzraum ein definiertes Anregungsprofil in Form der Fouriertransformierten

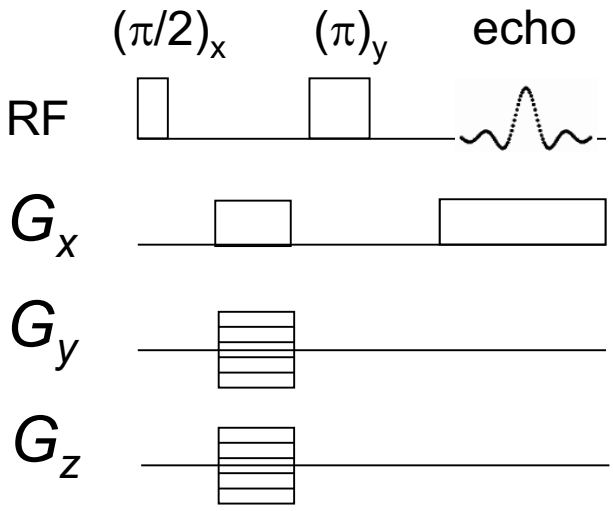


Abbildung 7.1: Auf einem Spin-Echo basierende Pulssequenz für dreidimensionale Bildgebungsexperimente. In diesem Beispiel wird Frequenzkodierung in x-Richtung und Phasenkodierung in y- und z-Richtung angewandt. Die Unterteilung der Phasenkodierungs-Gradientenpulse deutet an, dass der Wert der Gradientenamplitude im Laufe des Experiments variiert wird. Es ist zu beachten, dass für jeden Gradientenschritt in z-Richtung ein komplettes zweidimensionales Bild in der x-y-Ebene aufgenommen werden muss.

der Pulsform haben. Die üblichen Rechteckpulse haben im Frequenzraum ein breitbandiges *sinc*-förmiges Anregungsprofil, welches gewährleistet, dass auch Kerne mit leicht von der Frequenz des Pulses abweichenden Resonanzfrequenzen angeregt werden. Wird während der Anwendung eines Hochfrequenzpulses ein Feldgradient angelegt, resultiert eine räumliche Variation der Resonanzfrequenz. Ein schmalbandiger Puls regt dann nur Kernmomente in einer schmalen Region der Probe an. Auf diese Weise kann eine Schicht in der Probe ausgewählt werden. Eine zweidimensionale Bildgebungssequenz ist dann ausreichend, um diese Schicht abzubilden. Es können sowohl der Anregungspuls (90°-Puls), als auch der Refokussierungspuls (180°-Puls) oder auch beide Pulse zur Schichtselektion verwendet werden.

Häufig verwendete Pulsformen sind *sinc*-förmige Pulse und Gauss-förmige Pulse. Komplexere Pulsformen sind zum Beispiel die BURP-Pulse [Geen91], die die Magnetisierung auch im inhomogenen Feld um einen räumlich konstanten Winkel rotieren. Für einen sinc-förmigen Puls $B_1(t) = B_1(0)\frac{sin(bt)}{bt}$ beträgt die Dicke der angeregten Schicht Δz in der Kleinwinkelnäherung [Kimm]:

$$\Delta z = \frac{2b}{\gamma G}. \tag{7.7}$$

7.3 Das Gradientenecho

Sowohl für die Kodierung von Ortsinformation, als auch für die Schichtselektion werden Gradientenpulse eingesetzt. Die unterschiedlichen Resonanzfrequenzen, die

während des Pulses vorliegen, führen zu einem Auseinanderfächern der magnetischen Momente. Bei der Phasenkodierung ist dieser Effekt gewollt, in allen anderen Fällen führt er zu ungewollten Abschwächungen der Signalamplitude. Die Auswirkung des Gradientenpulses kann durch einen zweiten Puls mit gleicher Amplitude aber umgekehrtem Vorzeichen kompensiert werden. Die Phasenverschiebungen werden rückgängig gemacht, und die Signalamplitude erreicht den Wert, den sie ohne die Anwendung der Gradientenpulse hätte: Ein *Gradientenecho* entsteht. Liegt zwischen den beiden Gradientenpulsen ein 180°-Puls, müssen beide Pulse dasselbe Vorzeichen haben. Der Abbildung 7.1 kann entnommen werden, wie eine solche Kompensation für den frequenzkodierenden Gradientenpuls (in der Abbildung G_x) aussieht: Durch einen ersten Gradientenpuls wird die durch den Kodierungspuls erwartete Phasendifferenz erzeugt, jedoch mit negativem Vorzeichen. Im Verlauf des Kodierungspulses wird die Phasendifferenz zu Null kompensiert. Dies muss zu dem Zeitpunkt geschehen, zu dem auch das Spin-Echo sein Maximum hat. Gradientenpulse zur Schichtselektion werden analog kompensiert.

7.4 Schnelle Bildgebungsverfahren

Ist die Dauer der Messzeit limitiert, können *schnelle Bildgebungsverfahren* angewendet werden. Der zeitintensivste Teil einer Pulssequenz ist das Zeitintervall zwischen einer Datennahme und der folgenden Anregung der Probe. Diese Zeit muss lange genug gewählt werden, um eine so gut wie vollständige Rückkehr des Systems in sein thermodynamisches Gleichgewicht zu gewährleisten. Schnelle Bildgebungssequenzen versuchen, diese Zeit zu minimieren. Zum Beispiel arbeiten die *FLASH-Sequenzen* (Fast Low-Angle Shot) [Haas86] mit Anregungswinkeln, die deutlich kleiner als 90° sind. Das System erreicht dann seinen Gleichgewichtszustand in wesentlich kürzerer Zeit. Der kleinere Anregungswinkel führt jedoch auch zu einem verminderten Signal der Probe. Deshalb eignet sich die Pulssequenz nicht gut für extrem signalschwache Probensysteme. Ein weiterer Nachteil der Sequenz ist, dass keine weiteren Hochfrequenzpulse eingesetzt werden können, weil diese auch den noch in z-Richtung gespeicherten Anteil der Magnetisierung anregen würden. Es können deshalb nur Gradientechos eingesetzt werden, welche jedoch im Gegensatz zu Spin-Echos nicht die Dephasierung des Signals durch lokale Feldinhomogenitäten refokussieren können. Ein weiterer Ansatz zur Verkürzung der Messzeit ist das *Echo Planar Imaging* (EPI) [Mans]. Eine EPI Pulssequenz erzeugt nicht nur ein Echo, sondern mit Hilfe einer Serie von Gradientenpulsen eine Reihe von Echos. In der Zeit zwischen zwei Echos kann ein weiterer Schritt der Phasenkodierung ausgeführt werden, sodass das System seltener neu angeregt werden muss. Aufeinanderfolgende Echos haben aufgrund der T_2^*-Relaxation und dynamischer Prozesse verringerte Amplituden. Für Probensysteme mit schnellem Signalzerfall ist die Methode deshalb nicht praktikabel.

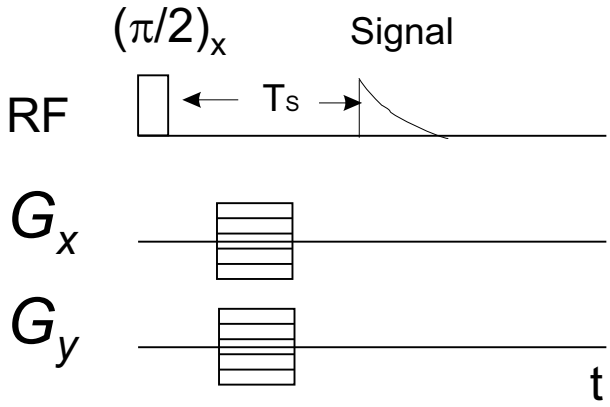


Abbildung 7.2: Pulssequenz zur zweidimensionalen Kartierung der chemischen Verschiebung. Die Zeit T_S zwischen der Anregung und der Datennahme wird variiert.

7.5 Spektroskopische Bildgebung

Spektroskopische Bildgebung ist ein Beispiel für ein Kartierungsverfahren, in dem nicht die Signalamplitude kartiert wird. Jedem Ort $\vec{r}$ wird die chemische Verschiebung der dort vorhandenen Moleküle zugeordnet. Unterscheidet sich die Resonanzwinkelgeschwindigkeit eines Moleküls von der des Spektrometers um einen Betrag $\Delta\omega = \Omega$, so entsteht in der Zeit T_S zwischen Anregung und Datennahme eine Phasendifferenz mit dem Wert

$$\Delta\phi(\Omega) = \Omega T_S. \tag{7.8}$$

Diese Phasendifferenz läßt sich durch Variation von T_S variieren, sodass eine Fouriertransformation zur Trennung von Signalen mit unterschiedlichem Ω eingesetzt werden kann. Auf Spin-Echos muss in der Pulssequenz verzichtet werden, da bei diesen eine Anullierung der Phasendifferenzen auftritt. Auch dürfen zum Zeitpunkt der Datennahme keine Feldgradienten anliegen, welche so stark sind, dass sie die chemische Verschiebung maskieren. Abbildung 7.2 zeigt eine Pulssequenz, die für die zweidimensionale Kartierung der chemischen Verschiebung verwendet werden kann.

7.6 Beschränkungen der Ortsauflösung und Bildartefakte

Die Gleichungen 7.3 und 7.6 lassen vermuten, dass eine hohe Ortsauflösung automatisch durch die Verwendung langer Gradientenpulse mit hohen Feldstärken erreicht werden kann. Tatsächlich gibt es jedoch weitere Effekte, die die Ortsauflösung beschränken. Generell lassen sich diese Effekte in sechs Klassen einteilen: Bildartefakte durch *Frequenzverschiebungen*, eine *imperfekte Umsetzung der Pulssequenz*, *Rauschen*, *Signalreduktionen*, *Linienverbreiterung* und *geometrische Einschränkungen*.

7.6.1 Frequenzverschiebungen

Eine chemische Verschiebung Ω führt zu einer von der Spektrometerfrequenz abweichenden Resonanzfrequenz. Eine Änderung der Resonanzfrequenz aufgrund eines angelegten Feldgradienten ist von dieser Änderung nicht unterscheidbar. Die aus der Fouriertransformation eines frequenzkodierten Signals berechnete Position x ist mit einem Fehler

$$\Delta x(\Omega) = \frac{\Omega}{\gamma G_x} \tag{7.9}$$

behaftet. Liegt nur eine einzige Substanz vor, ist der Fehler konstant und stellt keine Störung dar.

Frequenzverschiebungen treten auch auf, wenn das Magnetfeld eine lokale Inhomogenität aufweist. Sie kann durch ein nicht perfekt homogenes B_0-Feld verursacht sein oder durch lokale Suszeptibilitätsunterschiede innerhalb der Probe [Calla90]. Desweiteren können an Materialgrenzen dielektrischer Materialien innerhalb der Probe starke Feldgradienten auftreten, die das homogene Feld stören. Speziell an scharfen Kanten und Ecken nehmen die lokalen Lösungen der Maxwellgleichungen nahezu singuläre Form an. Wie bereits in Kapitel 7.1 diskutiert, ist eine Abbildung durch Phasenkodierung unempfindlich gegen derartige Störungen, wohingegen das frequenzkodierte Signal um einen Wert

$$\Delta x = \frac{\Delta B}{G_x} \tag{7.10}$$

verschoben erscheint. Bei zu starken Frequenzverschiebungen muss auf eine Frequenzkodierung des Signals verzichtet und alle Raumrichtungen mit der zeitaufwändigen Phasenkodierung kodiert werden [Grav94]. Weitere Frequenzverschiebungen können durch das Magnetfeld von Wirbelströmen verursacht werden, welche beim Schalten der Gradienten in der Probe oder im Probenkopf induziert werden. Das Ausmaß der Störung hängt von der Stärke der geschalteten Gradienten ab.

Bei dem untersuchten Probensystem ist aufgrund der vielzähligen Grenzflächen zwischen Festkörper und Flüssigkeit mit einer Frequenzverschiebung durch Suszeptibilitätsunterschiede in der frequenzkodierten Dimension zu rechnen. Aus Zeitgründen verbietet sich ein Vermeiden des Effekts durch reine Phasenkodierung. Gemäß Gleichung 7.10 kann der Effekt durch ein niedriges Hauptmagnetfeld und hohe Feldgradienten gemindert werden. Das Magnetfeld des Spektrometers ist unveränderbar. Gradientenamplituden wurden deshalb so hoch wie möglich angesetzt, wobei beachtet werden musste, dass mit steigender Gradientenamplitude die Pulsform unsauberer wird. Typische Störungen, wie sie von starken Wirbelströmen hervorgerufen werden, wurden nicht beobachtet.

7.6.2 Umsetzung der Pulssequenz

Theoretisch ist der Zusammenhang zwischen Frequenz oder Phasenveschiebung und Ort bekannt. Eine fehlerfreie Umrechnung ist jedoch nur möglich, wenn die Puls-

sequenz vom Spektrometer exakt so umgesetzt wird, wie sie programmiert wurde. Moderne kommerzielle Spektrometer haben einen hohen Qualitätsstandard, sodass nicht mit Fehlern aufgrund zum Beispiel unsauberem Zeitmanagements zu rechnen ist. Was jedoch auftreten kann, sind kleinere Fehler beim Abgreifen der Phasen des Signals. Dies kann dazu führen, dass x- und y-Achse des rotierenden Koordinatensystems des Spektrometers nicht exakt senkrecht zueinander stehen. Auch kann die Verstärkung der beiden Kanäle unterschiedlich sein. Eine Korrektur ist durch einen *Phasenzyklus* möglich, vorausgesetzt die Messzeit erlaubt eine mehrfache Durchführung des Experiments mit geänderten Phasen. Schwieriger oder gar nicht zu korrigieren ist die Abweichungen der Pulsformen von den vorgegebenen Rechteckpulsen. Die Flanken der Pulse haben eine endliche Steigung, und die Rechteckform wird durch eine endliche Zahl von Fourierkomponenten angenähert. Je größer die Amplitude des Pulses ist, desto stärker werden diese Abweichungen. Zur Berechnung der Phasenverschiebung kann dann nicht mehr die Formel $\Delta\Phi = \gamma G_x x T$ angesetzt werden, sondern es muss über die Pulsform integriert werden. Da diese Form in der Regel nur näherungsweise bekannt ist und außerdem von der Pulsstärke abhängt, ist eine exakte Korrektur schwierig. Experimentell kann die Flanke der Gradientenpulse durch Einstellen der *Preemphasis* korrigiert werden [Bruk]. Die Optimierung gilt jedoch immer nur für einen speziellen Amplitudenbereich. Eine weitere Möglichkeit, Verzerrungen der Pulsflanken bei hohen Gradienten zu reduzieren, besteht darin, den Gradient in mehreren Schritten auf den gewünschten Wert zu schalten. Das schrittweise Schalten der Gradienten kann auch weitere Störeffekte reduzieren: Beim schnellen Schalten von Magnetfeldgradienten treten hohe Kräfte auf, die zu mechanischen Vibrationen des Experimentaufbaus führen können. Zusätzlich können in leitenden Materialien, zum Beispiel im Probenkopf, starke Wirbelströme induziert werden.

Die Annahme, dass alle Kernmomente der Probe gleichermaßen angeregt werden, gilt nur für ein räumlich homogenes Magnetfeld der Anregungsspule. Ein perfekt homogenes Magnetfeld kann aber nur von einer unendlich langen Solenoidspule erzeugt werden. In den Randbereichen endlicher Spulen ist das erzeugte Feld inhomogen. *Solenoidspulen* können bei der vorgegebenen Geometrie für Proben bis etwa 5 mm Durchmesser verwendet werden. Für größere Proben werden andere Spulenformen wie *Sattelspulen* oder *Birdcage-Resonatoren* eingesetzt, deren Feld auch innerhalb der Spule leichte Inhomogenitäten aufweist. Der Flipwinkel, der durch die Hochfrequenzpulse induziert wird, weicht an diesen Positionen durch das veränderte B_1-Feld vom gewünschten Flipwinkel ab.

In den vorliegenden Experimenten konnte keine Qualitätsverbesserung der Ergebnisse durch schrittweises Erhöhen der Gradienten festgestellt werden. Eine Einstellung der Preemphasis brachte ebenfalls keine Verbesserung. Aus diesem Grund wurde auf diese Maßnahmen verzichtet. Die Verwendung eines Phasenzyklus hätte die Messzeit mindestens um einen Faktor vier verlängert und war deshalb aus Zeitgründen nicht praktikabel.

7.6.3 Rauschen

Rauschen beeinträchtigt die Signalqualität und kann im Extremfall das Signal komplett maskieren. Quellen des Rauschens sind das elektronische Rauschen der Messelektronik und das elektronische und thermische Rauschen in der Sende- und Empfängerspule. Auf das Spektrometerrauschen besteht bei kommerziellen Geräten in der Regel kein Einfluss, jedoch kann davon ausgegangen werden, dass die Geräte rauscharm konstruiert worden sind. Da das Spektrometerrauschen über alle Frequenzen verteilt ist, können Frequenzfilter verwendet werden, um Rauschen zu eliminieren, welches Frequenzen aufweist, die nicht im erwarteten Frequenzbereich des Signals liegen. Ein schmalbandiges Messsignal erlaubt effektives Rauschfiltern, steht jedoch im Gegensatz zu der Forderung nach hohen Gradientenamplituden für gute Ortsauflösung.

Das Rauschen der Empfängerspule kann durch eine geeignete Spulenwahl reduziert werden. Nach Gleichung 6.20 ist das Signal zu Rausch Verhältnis S/R einer Spule abhängig von der Bandbreite, der Güte der Spule, der Spulentemperatur und dem Verhältnis von Probenvolumen zu Spulenvolumen, dem *Füllfaktor*. Bei sehr geringen Signalstärken kann die Benutzung von mit flüssigem Stickstoff gekühlten Spulen von Vorteil sein. Diese Spulen sind jedoch kommerziell noch nicht für den Bildgebungsbereich erhältlich.

Ein guter Füllfaktor lässt sich durch Anpassung der Spulenform und -größe an die Probenform erreichen. Die Forderung nach einem räumlich konstanten B_1-Feld im Inneren der Spule schränkt jedoch die möglichen Spulengeometrien stark ein. Die besten erreichten Auflösungen in der NMR-Bildgebung liegen im Bereich von einigen μm und wurden unter Verwendung speziell angefertigter Mikrospulen und kleinem Probenvolumen erreicht [Ciob04] [Glov94] [Lee01] [Subr98].

Die Birdcage-Resonatoren, die in Ulm für die vorhandenen Probengrößen zur Verfügung standen, haben ein zylinderförmiges Innenvolumen. In Kombination mit der Quaderform der Probe resultiert ein schlechter Füllfaktor. Abbildung 7.3a zeigt die Lage der Probe im Resonator. Um den Füllfaktor zu verbessern wurde eine Spule konstruiert, die der Probenform angepasst war. Sie bestand aus zwei Windungen, je einer auf jeder Seite der Probe. Die Lage der Probe in der angepassten Spule ist in Abbildung 7.3b und c gezeigt. Die Spule wurde in den Eigenbau-Probenkopf von M. Heidenreich [HeidD] integriert. Durch die geringe Windungszahl war die Einstellung des Schwingkreises auf die Resonanzfrequenz von 400 MHz allein mit Kapazitäten nicht möglich. Es musste eine weitere Spule integriert werden. Die Güte des Schwingkreises war entsprechend schlecht. Um die NMR-Signale des Birdcage-Resonators mit der Eigenbau-Spule vergleichen zu können, wurde der Schwingkreis im kommerziellen Probenkopf verstimmt, um einen ähnlichen Hochfrequenz-Übertrag auf die Probe zu gewährleisten. Abbildung 7.4 zeigt die gemessenen Signale. Die Amplitude der Signale wurde auf die mittlere Rauschamplitude in einem Bereich normiert, der in dieser Abbildung nicht dargestellt ist und sich in hinreichendem Abstand von dem Maximum der Kurve befindet. Es ist offensichtlich, dass die kommerzielle Spule trotz des schlechten Füllfaktors und der künstlich schlechten Experimentbedingung überlegen ist. Eine kommerziell gefertigte Kombination aus Probenkopf und ange-

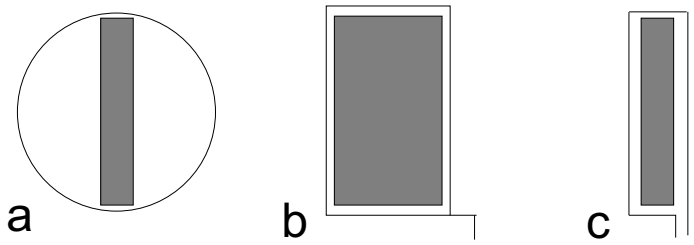


Abbildung 7.3: a: Geometrie der Probe (grau) im Birdcage-Resonator. Der Füllfaktor ist schlecht. b: Geometrie der angepassten Spule, Vorderansicht. Die Spule umschließt die Probe eng. c: Geometrie der angepaßten Spule, Seitenansicht.

passter Spule zeigt sicher eine bessere Charakteristik als der selbstgefertigte Aufbau, stand jedoch nicht zur Verfügung. Deshalb wurden die Messungen mit den Birdcage-Resonatoren durchgeführt.

7.6.4 Signal

Das Signal der Probe ist proportional zur Spindichte ρ und dem Magnetisierungsgrad der Probe. Dieser hängt von der Flussdichte B_0, der Probentemperatur T_P und, über das gyromagnetische Verhältnis γ, von der Kernart ab. Näherungsweise kann

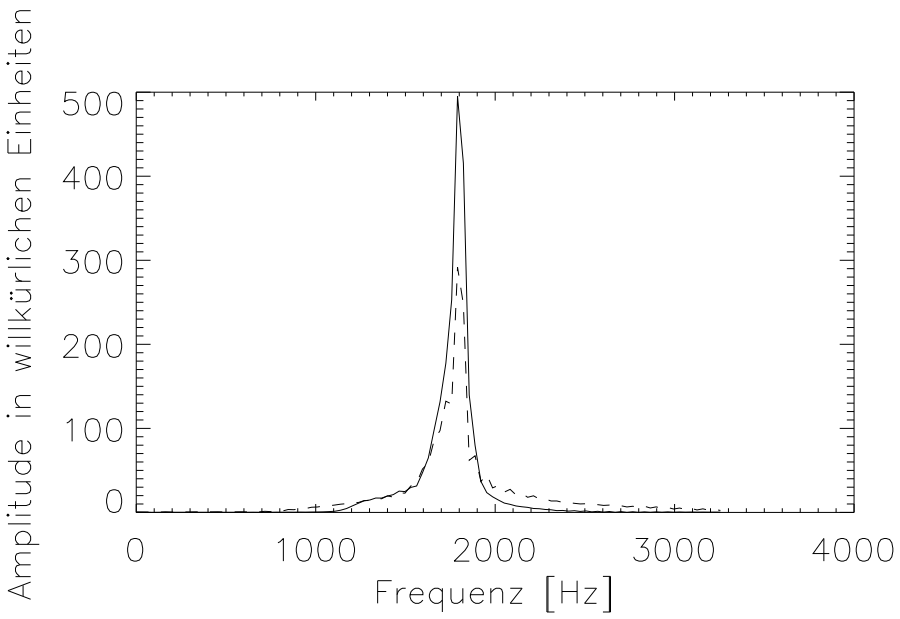


Abbildung 7.4: NMR-Signal eines wassergefüllten Quaders, gemessen mit dem verstimmten kommerziellen Birdcage-Resonator (durchgezogene Linie) und der angepassten Spule (gestrichelte Linie). Die Amplitude der Kurven wurde auf die Rauschamplitude normiert.

die Abhängigkeit beschrieben werden durch:

$$S \propto \gamma^3 B_0^2 T_P^{-1}. \tag{7.11}$$

Eine Signalverbesserung durch Senkung der Probentemperatur ist nicht praktikabel. Ein Übergang der Probe von der flüssigen Phase zur festen Phase hat zur Folge, dass die dipolaren Wechselwirkungen der Kernmomente nicht mehr durch schnelle thermische Bewegung herausgemittelt werden. Eine erhebliche Linienverbreiterung und somit eine extreme Verschlechterung der experimentellen Bedingungen ist die Folge. Durch ihre hohe Isotopenhäufigkeit von 99,985 % und ihr hohes gyromagnetisches Verhältnis sind ^1H-Kerne in den meisten Fällen die geeignetsten Sondenkerne, zumal sie ein häufiger Bestandteil chemischer Verbindungen sind. Der Erzeugung eines homogenen Magnetfeldes in der Größe der Probe sind technische Grenzen gesetzt. Die höchsten magnetischen Flussdichten, die bis Anfang des Jahres 2005 für Bildgebungsexperimente an makroskopischen Proben verwendet wurden, liegen im Bereich von 17,6 T [Behr04]. Proben, die interne Suszeptibilitätsunterschiede aufweisen, können jedoch nicht in beliebig hohen Felder gemessen werden. An Grenzen von Materialien mit unterschiedlichen Suszeptibilitäten χ ändert sich die lokale Flussdichte um $\Delta B = \Delta\chi B_0$. Je höher die Flussdichte B_0 ist, desto stärkere Bildartefakte treten an Materialgrenzen auf. Auch der Betrag der chemischen Verschiebung nimmt mit der Flussdichte zu. Bei sehr hohen Feldern kann es deshalb vermehrt zu Bildartefakten aufgrund unterschiedlicher chemischer Verschiebungen oder Suszeptibilitätsdifferenzen in der Probe kommen.

Die Magnetisierung in der xy-Ebene zerfällt im Laufe der Zeit durch Relaxationsprozesse [Kimm], durch Diffusion [Calla88] und durch kohärenten Fluss. Selbst eine hinreichend starke Magnetisierung kann bis zur Aufzeichnung des Echos auf das Niveau des Rauschens abgeklungen sein. Quantitativ wird der Verlauf der Amplitude der Magnetisierung M_{xy} für die in Abbildung 7.1 gezeigte Spin-Echo-Bildgebungspulssequenz durch Exponentialfunktionen beschrieben:

$$M_{xy}(t) = M_{xy,0} e^{-T_E/T_1} e^{-T_E/T_2} e^{-\gamma^2 G_x^2 D \delta^3 (\Delta/\delta - 1/3)}. \tag{7.12}$$

Diese Gleichung enthält drei Faktoren, welche die Wirkung der Spin-Spin-Relaxation, der Spin-Gitter-Relaxation und der Diffusion wiedergeben. Die Zeit T_E bezeichnet dabei die Zeit zwischen dem 90°-Anregungspuls und dem Spin-Echo, die Zeit δ die Dauer des ersten x-Gradientenpulses und Δ das Zeitintervall zwischen dem Beginn des ersten x-Gradientenpulses und dem Beginn des zweiten x-Gradientenpulses. D steht für die Diffusionskonstante der Selbstdiffusion und G für die Ampliude des Gradienten. Bei starker Diffusion empfehlen sich hohe Gradientenamplituden, da die Abschwächung von der Zeitdauer des Gradienten stärker abhängt als von seiner Amplitude.

An Materialgrenzen tritt aufgrund der lokalen Feldinhomogenitäten durch Suszeptibilitätsunterschiede verstärkt transversale Relaxation auf. Im Gegensatz dazu ist die Abschwächung durch Diffusion aufgrund der eingeschränkten Geometrie geringer. Moleküle, die an der Wand reflektiert werden, entfernen sich weniger stark von

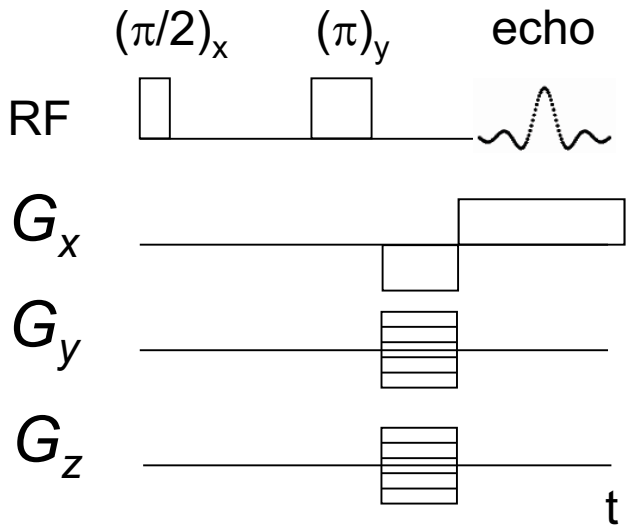


Abbildung 7.5: Spin-Echo Bildgebungs-Pulssequenz, die auf eine möglichst geringe Signalschwächung durch Diffusion optimiert ist.

ihrem Ausgangspunkt als Moleküle, welche sich in gerader Linie ausbreiten können. Die Folge ist ein scheinbar reduzierter Diffusionskoeffizient. Quantitativ ist dieser Effekt jedoch extrem klein [Calla98].

Bei ortsaufgelösten Messungen wird das Signal eines Voxels durch die Magnetisierung des Voxels selber bestimmt. Aus der trivialen Feststellung, dass kleine Voxel weniger Spins beinhalten als große Voxel, folgt, dass sich bei einer Verbesserung der Auflösung das Signal, das einem Voxel zugeordnet wird, um den entsprechenden Faktor verkleinert. Wird die Auflösung in allen drei Raumrichtungen gleichermaßen verbessert, verschlechtert sich das Signal mit der dritten Potenz des Reduktionsfaktors. Um das Voxelvolumen hinreichend groß zu halten ist es daher vorteilhaft, wenn nicht in allen Raumrichtungen eine hohe Auflösung gefordert wird.

Eine kleine Signalamplitude kann durch Signalakkumulation vergrößert werden. Dazu wird das Experiment mehrmals durchgeführt, und die Einzelsignale werden addiert. Dabei wird das Signal stärker verstärkt als das inkohärente Rauschen. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis wächst mit der Wurzel der Akkumulationszahl N: $S/R \propto \sqrt{N}$. Zur Signalerhöhung ist diese Methode ineffektiv, aber oftmals die einzige Möglichkeit.

Da das zu untersuchende Probensystem auf einem zweidimensionalen Perkolationscluster basiert, konnte eine relativ große Voxelgröße über die Tiefe der Struktur erreicht werden: Diese beträgt einen mm. Aus Gleichung 7.12 ist ersichtlich, dass eine möglichst geringe Signalabschwächung durch Relaxation mit einer möglichst kleinen Echozeit T_E einhergeht. Um die Diffusionsabschwächung klein zu halten, sollte die Zeit Δ zwischen den beiden x-Gradientenpulsen kurz sein. Abbildung 7.5 zeigt eine Spin-Echo Pulssequenz für Bildgebung, deren Zeitparameter optimiert wurden, um eine möglichst geringe Signalabschwächung zu erhalten. Signalakkumulation war aus Zeitgründen nicht möglich.

7.6.5 Linienverbreiterung

In Kapitel 6.7 wurde bereits ausgeführt, dass mit dem Abklingen eines Signals eine Linienverbreiterung einhergeht. Nach dem ebenfalls dort eingeführten Rayleigh-Kriterium muss die Auflösung eines Experiments besser sein als die Halbwertsbreite der Linien, um diese trennen zu können. Wenn der Echozerfall durch Dephasierung aufgrund des Lesegradienten dominiert wird, sind alle anderen Prozesse, die zur Linienverbreiterung führen, vernachlässigbar, und eine Einschränkung der Auflösung ist nicht gegeben. In den vorliegenden Experimenten ist diese Bedingung nicht immer erfüllt gewesen.

7.6.6 Geometrische Einschränkungen

Poröse Medien sind heterogene Proben: Nur die Flüssigkeit in den Porenräumen liefert ein Signal, während die Matrix kein messbares Signal aussendet. Um die Struktur vollständig auflösen zu können, muss die räumliche Auflösung des Experiments deutlich unterhalb des kleinsten Porendurchmessers liegen. Bei einer Auflösung in der Größenordnung des kleinsten Porendurchmessers kann es vorkommen, dass Pore und Voxel gegeneinander verschoben sind, sodass das Voxel zu einem Teil mit Matrix ausgefüllt ist. Speziell bei einem schwachen Signal kann dadurch das Signal des Voxels unter das Rauschniveau fallen. Kleine Poren werden dann nicht mehr aufgelöst, obwohl die Auflösung des Experiments scheinbar ausreichend ist.

Wird eine zweidimensionale Projektion der Probe abgebildet, ist es wichtig, dass die Probe gegenüber den Gradientenachsen nicht verkippt ist. Bei einer Verkippung um den Winkel α hat die Projektion einer Pore mit der Höhe h und der Breite b die Ausdehnung x

$$x = h\sin(\alpha) + b\cos(\alpha). \tag{7.13}$$

Die Geometrie ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Wird in der Projektion über Porenraum und Matrix gemittelt, kann es auch in diesem Fall zu einem Signalabfall auf ein Niveau unterhalb des Rauschens kommen. Für kleine Winkel α vereinfacht sich die Gleichung zu $x = h\alpha + b$ (α in Radian). In dieser Näherung lässt sich der Winkel berechnen, bei dem die Projektion die doppelte Breite b der Pore beträgt: $\alpha = b/h$. Benachbarte Poren, zwischen denen sich ein Matrixelement mit der Breite b befindet, sind dann nicht mehr trennbar. Für $h = 1$ mm und $b = 50, 60$ oder $80\mu m$ beträgt dieser Winkel jeweils 2,9°, 3,4° oder 4,6°.

Die geometrischen Einschränkungen beeinflussen vor allem die Auflösung von Poren mit kleiner Breite. Die kleinstmögliche Breite in einem Perkolationscluster ist die Ausdehnung eines Gitterplatzes. Der Anteil der Poren, die in mindestens einer Richtung die kleinstmögliche Ausdehnung haben, beträgt für den hier behandelten Cluster 23 %. Viele dieser Poren liegen jedoch in Bereichen, die zum Transport nicht beitragen. In Abbildung 7.7 sind alle Poren mit kleinstmöglicher Ausdehnung in mindestens einer Richtung hervorgehoben, die signifikante Fließgeschwindigkeiten

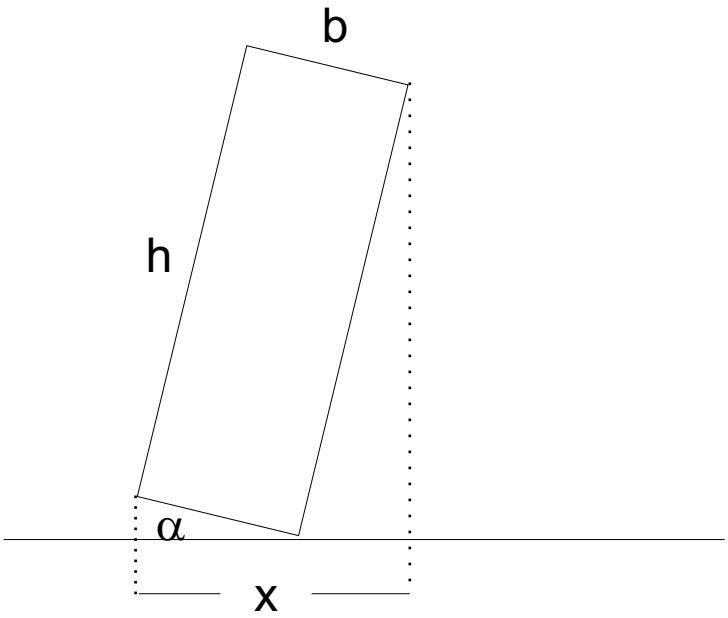


Abbildung 7.6: Skizze einer verkippten Probe. Die in Gleichung 7.13 angegebenen Parameter sind eingezeichnet.

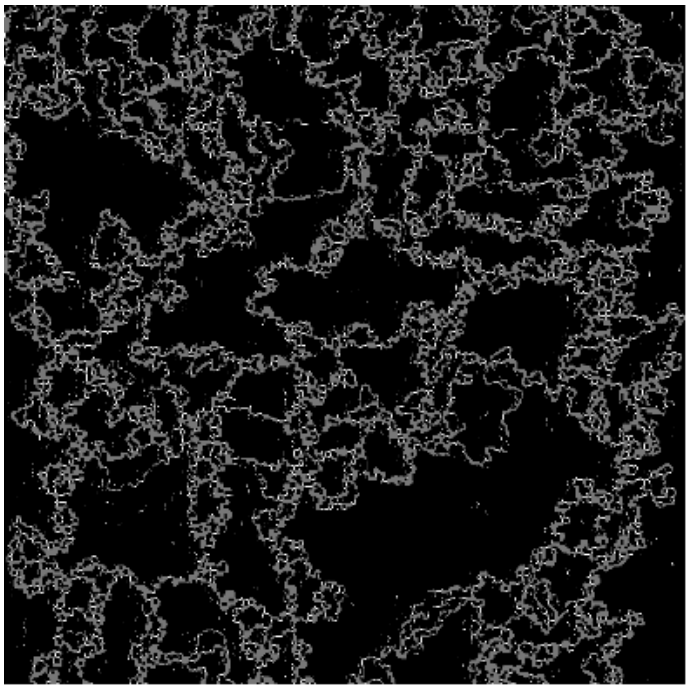


Abbildung 7.7: Auf dieser Karte der Probe sind alle Pixel, welche eine Geschwindigkeit von mindestens 0,1 mm/s aufweisen, in dunkelgrau dargestellt. Die Einlaufgeschwindigkeit in die Probe beträgt 1 mm/s. Pixel, die zusätzlich in mindestens eine Richtung eine Ausdehnung von genau einem Gitterplatz haben (Poren mit der kleinstmöglichen Breite), sind in Weiß hervorgehoben.

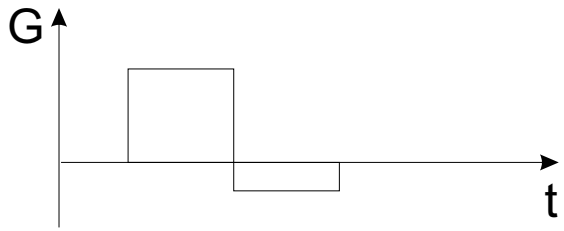


Abbildung 7.8: Gradientensequenz zur Phasenkodierung von Ortsinformation bei gleichzeitiger Kompensation geschwindigkeitsbedingter Phasenverschiebungen. Die Dauer der beiden Gradientenpulse ist gleich, die (negative) Amplitude des zweiten Pulses beträgt ein Drittel der Amplitude des ersten Pulses.

zeigen. Das generelle Flussbild ist erkennbar, auch wenn diese Poren nicht aufgelöst werden.

7.7 Bildgebung in der Gegenwart von Fluss

Das Prinzip der Bildgebung beruht darauf, unterschiedliche Magnetfelder auf Moleküle wirken zu lassen, die sich an verschiedenen Orten befinden. Bewegt sich ein Molekül während der Kodierung entlang der Achse des konstanten Gradienten, ist Gleichung 7.4 zur Berechnung der Phasendifferenz nicht mehr gültig. Stattdessen muss über alle auf das Kernmoment wirkende Felder integriert werden:

$$\Delta\phi = \int_0^T \gamma G_y y(t) dt = \gamma G_y \left(y_0 T + \frac{1}{2} v_{0y} T^2 + \frac{1}{6} a_{0y} T^3 + ... \right). \tag{7.14}$$

Hiebei steht y_0 für die Ausgangsposition, v_{0y} für die Anfangsgeschwindigkeit und a_{0y} für die Anfangsbeschleunigung. Höhere Ordnungen können ebenfalls auftreten. Im Folgenden soll jedoch angenommen werden, dass der beschleunigungsabhängige Beitrag und alle höheren Ordnungen vernachlässigbar sind. Bei der Bildgebung entsteht dann durch die Bewegung der Moleküle ein Fehler von

$$\Delta y = \frac{1}{2} v_0 T. \tag{7.15}$$

Durch eine geschickte Kombination von Gradientenpulsen kann ein geschwindigkeitsabhängiger Beitrag zur Phasenverschiebung vermieden werden. Abbildung 7.8 zeigt die entsprechende Gradientensequenz: Auf einen positiven Gradienten mit der Amplitude G und der Dauer T folgt ein negativer Gradient mit der Amplitude $\frac{1}{3}G$ und ebenfalls der Dauer T. Der geschwindigkeitsabhängige Term der Phasenverschiebung ergibt Null, sodass gilt:

$$\Delta\phi(y) = \frac{2}{3} \gamma G_y y T. \tag{7.16}$$

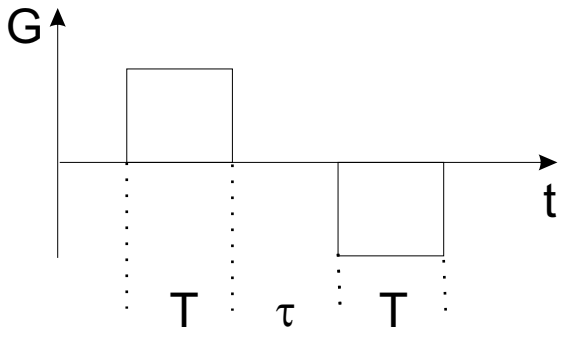


Abbildung 7.9: Gradientensequenz zur Phasenkodierung von Geschwindigkeiten bei gleichzeitiger Kompensation ortsabhängiger Phasenverschiebungen. Die Dauer T der beiden Gradientenpulse ist gleich, ebenso die Amplitude, nicht aber das Vorzeichen. Die Pulse können durch ein Zeitintervall τ getrennt sein. Wird während des Intervalls τ ein 180° Hochfrequenzpuls eingestrahlt, müssen beide Gradientenpulse das gleiche Vorzeichen haben.

Für die dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurde in der Regel ein Gradientenpuls mit der Dauer $T = 539\mu s$ zur Phasenkodierung verwendet. Ein Fehler Δy in der Größenordnung von $30\mu m$, der halben minimalen Porenbreite, wird in diesem Fall von einer Geschwindigkeit von 11 cm/s verursacht. Dies entspricht der maximal auftretenden Geschwindigkeit, die jedoch auf wenige Pixel beschränkt ist. Folglich bestand keine Notwendigkeit, geschwindigkeitskompensierte Pulse zu verwenden.

7.8 Geschwindigkeitskartierung

Die Phasenverschiebung des Signals in Gegenwart eines Gradienten der magnetischen Flussdichte hängt gemäß Gleichung 7.14 unter anderem von der Geschwindigkeit ab. Durch Anwendung von Flussdichtegradienten kann deshalb eine Kodierung der Geschwindigkeit im Messsignal erreicht werden. In der Regel weist der geschwindigkeitsabhängige Term einen wesentlich kleineren Betrag auf als der ortsabhängige Term. Aus diesem Grund ist es erforderlich, eine Kombination von Flussdichtegradienten zu verwenden, die den ortsabhängigen Anteil der Phasenverschiebung kompensieren. Abbildung 7.9 zeigt eine solche Sequenz: Nach einem Gradienten mit der Amplitude G und der Dauer T folgt ein Gradient gleicher Amplitude und Dauer, jedoch mit unterschiedlichem Vorzeichen. Die beiden Pulse können, müssen jedoch nicht, durch ein Zeitintervall τ getrennt werden. Wird innerhalb des Intervalls τ ein 180° Puls eingestrahlt, werden die durch den ersten Puls verursachten Phasenverschiebungen invertiert, und der zweite Puls muss dasselbe Vorzeichen wie der erste Puls haben. Der ortsabhängige Anteil der Phasenverschiebung beträgt $\Delta\phi(y) = \gamma G y(T - T) = 0$, während der geschwindigkeitsabhängige Anteil durch

$$\Delta\phi(v_{0y}) = -\gamma G v_{0y}\left(T^2 + T\tau\right) \tag{7.17}$$

gegeben ist. Folgen die Pulse unmittelbar aufeinander, so ist $\tau = 0$ und $\Delta\phi(v_{0y}) = -\gamma G v_{0y} T^2$. Durch Variation der Gradienten in identischen Schritten ΔG kann analog zur Phasenkodierung des Ortes die Variation der Phase $\Delta\phi(v_{y0}, G)$ gemessen werden. Durch eine Fouriertransformation können Anteile des Signals, die von unterschiedlichen Geschwindigkeiten beeinflusst wurden, getrennt werden. Als Ergebnis erhält man die Geschwindigkeitsverteilung innerhalb der Probe. Es ist jedoch auch möglich, das geschwindigkeitskodierende Segment aus Abbildung 7.9 in eine Bildgebungssequenz, wie sie zum Beispiel in Abbildung 7.5 dargestellt ist, zu integrieren. Da in diesem Fall jedem Voxel ein Signal mit einer im Idealfall von einer einzigen Geschwindigkeit beeinflussten Phasendifferenz zugeordnet wird, ist es nicht zwingend notwendig, mit verschiedenen Gradientenamplituden für die Geschwindigkeitskodierung zu messen. Wird nur eine Gradientenamplitude zur Geschwindigkeitskodierung verwendet, so lässt sich die Phase des Signals und damit die Geschwindigkeit durch den Quotienten von Imaginärteil und Realteil des Signals S bestimmen:

$$\Delta\phi = \arctan \frac{Im(S)}{Re(S)}. \tag{7.18}$$

Gemäß Gleichung 7.17 kann dann die Geschwindigkeit berechnet werden. Da Phasenverschiebungen jedoch auch durch andere Effekte, wie zum Beispiel intrinsische Feldinhomogenitäten, verursacht werden, ist das Ergebnis zunächst nicht aussagekräftig. Erst durch den Abzug der Phasendifferenz, die bei einer Gradientenamplitude von Null gemessen wird, kann sichergestellt werden, dass die Phasenverschiebung ausschließlich durch kohärenten Fluss verursacht wurde. Üblicher ist es jedoch, die geschwindigkeitskodierenden Gradienten zu variieren und die Geschwindigkeit aus der Fouriertransformierten des Signals zu berechnen. Diese Methode ist unempfindlich gegenüber konstanten Phasenverschiebungen, welche sich mit Variation des Gradienten nicht ändern. Abbildung 7.10 zeigt eine Pulssequenz, mit der sich drei Ortsdimensionen und drei Geschwindigkeitsdimensionen aufnehmen lassen. Der Bildbereich der Geschwindigkeit errechnet sich für diese Sequenz zu

$$-\frac{\pi}{\gamma(T^2 + T\tau)\Delta G_i} \leq v_{0i} \leq \frac{\pi}{\gamma(T^2 + T\tau)\Delta G_i} \qquad i = x, y, z, \tag{7.19}$$

und die Auflösung ergibt sich aus

$$\Delta v_{0i} = \frac{2\pi}{\gamma(T^2 + T\tau)\Delta G_i N_{FT}} \qquad i = x, y, z. \tag{7.20}$$

Die Intervalle T und τ beziehen sich auf die in den Abbildungen 7.9 und 7.10 markierten Zeitintervalle.

Die Kodierung von Geschwindigkeit und Ort in mehreren Dimensionen ist sehr zeitaufwändig: Mit jedem Gradientenschritt der n-ten Dimension muss eine komplette n-1 dimensionale Sequenz aufgezeichnet werden. Deshalb ist das Vorhandensein eines stationären Flussfeldes unabdingbar für die Anwendung der vorgestellten Methode. Schnelle Flussbildgebungssequenzen basieren auf der Erzeugung mehrerer Spin-Echos [Guil92] oder mehrerer Gradientenechos [Sede04] nach einem Anregungspuls.

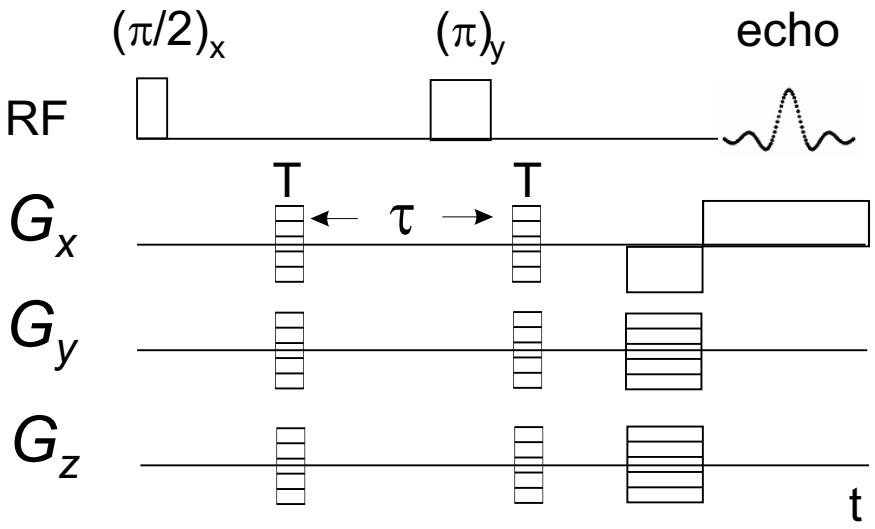


Abbildung 7.10: Puls- und Gradientensequenz zur Messung von je drei Orts- und Geschwindigkeitskomponenten.

Zwischen den Echos wird jeweils ein weiterer Kodierungsschritt ausgeführt. Derartige Methoden werden auch zur Untersuchung von turbulentem Flussverhalten eingesetzt [Sede04]. Einen Überblick über weitere Methoden und Anwendungen der Flussbildgebung kann zum Beispiel den Übersichtsartikeln [Fuku99] und [Mant03] entnommen werden.

7.9 Grenzen der Geschwindigkeitskartierung

Der Kartierung von Geschwindigkeiten sind Grenzen gesetzt, sowohl für die minimal als auch für die maximal messbare Geschwindigkeit. Die minimal messbare Geschwindigkeit wird durch die *Diffusion* der Moleküle bestimmt. Eine obere Grenze der messbaren Geschwindigkeiten ist durch die *Dauer der Pulssequenzelemente* gegeben. Da die Geschwindigkeitskartierung mit einer Bildgebungssequenz verknüpft ist, gelten zusätzlich alle Einschränkungen und Auflösungsgrenzen, die in Kapitel 7.6 aufgeführt worden sind. Außerdem wächst die durch Diffusion verursachte Signalabschwächung, da für die Geschwindigkeitskodierung zusätzliche Gradientenpulse benötigt werden.

7.9.1 Untere Geschwindigkeitsgrenze

Diffusion stellt eine ungerichtete Bewegung der Moleküle dar. Liegt die Fließgeschwindigkeit in der Größenordnung der mittleren Diffusionsgeschwindigkeit, kann durch Diffusion ein signifikanter Austausch zwischen den einzelnen Stromlinien erfolgen. In der Folge ändert sich das Flussbild. Dieser Vorgang wird als *Dispersion* bezeichnet [Tayl53]. Bei sehr kleinen Geschwindigkeiten überwiegt die ungerichtete Diffusion, und eine gerichtete Geschwindigkeit ist nicht mehr messbar. Die mittlere

Diffusionsgeschwindigkeit stellt folglich eine natürliche untere Grenze der messbaren Geschwindigkeiten dar.

Diffusion in Gegenwart von Feldgradienten führt zu weiteren Schwierigkeiten: Es kommt zu einer Signalabschwächung gemäß Gleichung 7.12. Bei langen und starken Gradientenpulsen, welche notwendig sind, um eine gute Auflösung der Geschwindigkeit zu erreichen, kann ein vollständiger Signalverlust eintreten. Geschwindigkeitsmessungen mit Ortsauflösungen deutlich unter 100 μm wurden deshalb bisher nur an Flüssigkeiten mit extrem hoher Viskosität durchgeführt [Brit99]. Aus Gleichung 7.20 ist ersichtlich, dass die Auflösung von drei Parametern bestimmt wird: Der maximalen Gradientenamplitude, der Dauer der Gradientenpulse und dem Abstand der Gradientenpulse. Zwei beliebige der drei Parameter sind frei wählbar. Eine Optimierung der drei Parameter auf eine maximale Signalamplitude ist möglich. Abbildung 7.11 zeigt die relative Signalamplitude in Abhängigkeit von der Gradientenamplitude und der Pulslänge unter Berücksichtigung von Relaxation. Schwarz entspricht einem hohen Signal, Weiß einem niedrigen. Die vorgegebene Auflösung der Geschwindigkeit ist $\Delta v = 1mm/s$. Sie legt für jedes Parameterpaar den Pulsabstand fest. Als Diffusionskoeffizient wurde $2{,}3{\cdot}10^{-9}$ m^2/s gewählt. Dieser Wert entspricht dem Diffusionskoeffizienten von Wasser. Der Beitrag von T_1- und T_2-Relaxation mit $T_1 = 0,5$ s und $T_2 = 0{,}2$ s wurde ebenfalls berücksichtigt. Unphysikalische Werte, wie negative Zeiten, wurden entfernt. Das Maximum der Funktion liegt bei einem Gradienten von 0,5 T/m, einer Pulsdauer von 0,4 ms und einem Pulsabstand von 55 ms. Der lange Pulsabstand ist jedoch problematisch, da die obere Geschwindigkeitsgrenze durch die Dauer der Pulssequenzelemente festgelegt wird. Werden maximal 20 ms für die Zeit zwischen dem Beginn des ersten Pulses und dem Ende des zweiten Pulses zugelassen, entspricht die Parameterkarte der Abbildung 7.12. In diesem Fall wird das Maximum des Signals mit möglichst hohen Gradientenamplituden erreicht, zum Beispiel G=0,8 T/m, τ=0,8 ms und $\Delta\tau$= 17,6 ms.

7.9.2 Obere Geschwindigkeitsgrenze

Das Prinzip der Ortskodierung besteht in der örtlichen Variation der magnetischen Flussdichte. Die lokale Flussdichte ändert das Signal der Moleküle, die sich an diesem Ort befinden, auf eine charakteristische Weise. Aus dieser Änderung kann der Ort des Teilchens bestimmt werden. Bewegt sich ein Molekül während eines Gradientenpulses, berechnet sich die Phasenverschiebung der Präzession des magnetischen Momentes aus dem Integral über die an den einzelnen Orten erhaltenen Phasenverschiebungen: $\Delta\phi = \int \gamma B(r(t))dt$. Die Auswertung über eine Fouriertransformation setzt jedoch voraus, dass r keine Funktion von t ist. Ändert sich der Ort in der Größenordnung der Voxelgröße oder noch stärker, sind die Ergebnisse verfälscht. Ähnliches gilt für das Gradientenpaar zur Frequenzkodierung: Nur wenn die Phasendifferenz, die durch den ersten Gradienten verursacht wird, durch den zweiten Gradienten aufgehoben wird, entsteht ein Echo. Bewegung der Teilchen verhindert die Refokussierung des Signals. Wenn darüber hinaus noch sichergestellt werden soll, dass die Geschwindigkeiten den richtigen Voxeln zugeordnet werden, darf sich ein Molekül in der Zeit zwischen dem ersten Gradientenpuls der Pulssequenz und

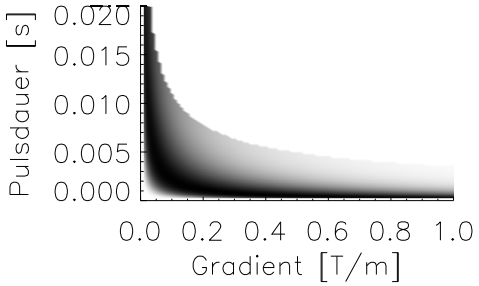


Abbildung 7.11: Signalamplitude nach zwei geschwindigkeitskodierenden Gradientenpulsen unter Einfluss von Diffusion und Relaxation. Die Amplitude ist in Abhängigkeit von der maximalen Gradientenamplitude und der Gradientenlänge dargestellt. Die Farbskala ist eine lineare Grauskala. Schwarz kennzeichnet den höchsten Wert, Weiß markiert den Wert Null. Die Parameterpaare in der Nähe des Koordinatenursprungs erfordern einen großen Pulsabstand. Deshalb wird dort das Signal durch Diffusion und Relaxation stark geschwächt.

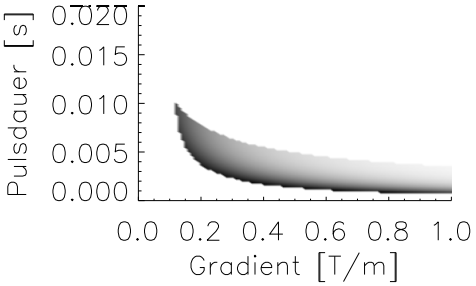


Abbildung 7.12: Analog Abbildung 7.11, jedoch wurden Parameterkombinationen, die zu lange Zeiten ergeben, Null gesetzt.

der Formation des Echos nur um deutlich weniger als eine Voxelbreite bewegen. Die daraus resultierende Forderung nach kurzen Zeitintervallen stellt eine starke Einschränkung der experimentellen Parameter und damit der erreichbaren Auflösung nach Gleichung 7.20 dar.

7.9.3 Anpassung der Pulssequenz an breite Geschwindigkeitsverteilungen

In Kapitel 4.4 sind die Geschwindigkeitskarten eingeführt worden, die bei einer typischen Einflussgeschwindigkeit von 1 mm/s im Perkolationscluster erwartet werden. Es liegt eine extrem breite Geschwindigkeitsverteilung vor: Der Maximalwert liegt bei 100 mm/s. Der minimale Wert, der in Gegenwart von Diffusion typischerweise noch experimentell aufgelöst werden kann, liegt bei 0,5 mm/s. Um Artefakte zu vermeiden, muss der Bildbereich der Geschwindigkeiten so gewählt werden, dass er die maximale Geschwindigkeit mit einschließt. Die kleinste messbare Geschwindigkeit von ca. 0,5 mm/s entspricht der Auflösung Δv. Es sind also etwa 400 Gradientenschritte für die Messung notwendig, um den gesamten Geschwindigkeitsbereich abzudecken. Experimentell praktikabel ist ungefähr ein Zehntel dieses Wertes. Auch dann noch müssen, um die Vorgaben zu erfüllen, lange Gradientenpulse mit hohen Amplituden angewendet werden. Dies steht im Gegensatz zu der Forderung nach kurzen Intervallen, um die Flussartefakte zu minimieren, und nach niedrigen Gra-

dientenamplituden, um die diffusionsbedingte Signalschwächung zu minimieren.

Offensichtlich ist die artefaktfreie Messung von Geschwindigkeitskarten mit breiter Geschwindigkeitsverteilung und hoher Ortsauflösung schwierig, wenn nicht gar unmöglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Messprotokoll entwickelt, mit welchem sich die Artefakte einschränken lassen. Es basiert auf der Messung von (mindestens) zwei Geschwindigkeitskarten: Die eine Geschwindigkeitskarte weist einen Bildbereich der Geschwindigkeit auf, der den gesamten erwarteten Geschwindigkeitsbereich abdeckt, jedoch mit grober Auflösung der Geschwindigkeit. Dadurch ist die Verwendung von kürzeren Gradientenpulsen zur Geschwindigkeitskodierung möglich, und die Gesamtlänge der Pulssequenz nimmt ab. Die zweite Geschwindigkeitskarte weist die geforderte Auflösung auf und hat einen Geschwindigkeits-Bildbereich, der in etwa der niedrigsten in Karte 1 gemessenen Geschwindigkeit entspricht. Durch den kleineren Bildbereich ist die Pulssequenz ebenfalls kürzer. Diese Karte ist durch die Faltung hoher Geschwindigkeiten in den Bildbereich gestört. Nun werden beide Karten verglichen: Nur dort, wo Karte 1 den Wert Null anzeigt, wird der Wert von Karte 2 eingesetzt. Dadurch werden die durch Rückfaltung verfälschten Werte aus Karte 2 eliminiert, da diese in Karte 1 korrekt angezeigt werden. In der Kombination beider Karten sind alle gesuchten Geschwindigkeiten enthalten, jedoch ist die Auflösung für hohe Geschwindigkeiten schlechter als für niedrige Geschwindigkeiten. Die Methode ist in Abbildung 7.13 an einem Beispiel skizziert. Bei Bedarf kann der Messbereich auch in mehr als zwei Teilkarten unterteilt werden.

Die Methode der Messung in Teilkarten wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Sie hat zwei Vorteile: Erstens können die Teilkarten mit relativ schwachen und kurzen geschwindigkeitskodierenden Gradientenpulsen gemessen werden. Dadurch wird der Bereich der artefaktfrei messbaren Geschwindigkeiten erhöht. Zweitens verringert sich die gesamte Messdauer, da beide Karten zusammen immer noch weniger Gradientenschritte benötigen als eine einzige in der Auflösung und im Bildbereich äquivalente Karte. Im vorliegenden Fall verringerte sich die Messzeit von vier Tagen auf 1,5 Tage. Diese Reduktion ist auch im Hinblick auf die Langzeitstabilität des Experimentaufbaus wichtig: Es ist öfter möglich, das Experiment nachzujustieren, und die Wahrscheinlichkeit von Verstopfungen im Flusskreislauf während der Messung sinkt. Auch die unregelmäßige Auflösung der Flusskarten kann ein Vorteil sein: Sie eignet sich gut für die Messung exponentieller Verteilungen.

Die Wirkung der Methode kann durch eine Simulation der Messdaten demonstriert werden. Dazu wurde ein Programm geschrieben, welches den Weg der einzelnen Volumenelemente im Perkolationscluster während des Verlaufs der Pulssequenz und die dabei auftretenden Phasendifferenzen berechnet. Aus den Phasendifferenzen wurden dann der scheinbare Ort und die scheinbare Geschwindigkeit berechnet, die nicht mit den 'realen' Werten übereinstimmen müssen. Werden einem Ort mehrere scheinbare Geschwindigkeiten zugeordnet, so wird über diese gemittelt. Zusätzlich werden Geschwindigkeiten außerhalb des Bildbereichs in den Bereich gefaltet. Geschwindigkeiten unterhalb der Auflösung der Pulssequenz werden eliminiert. Die Abbildung 7.15 zeigt eine Geschwindigkeitskarte, die für konventionelle Pulssequenzparameter berechnet wurde, sowie zwei berechnete Teilkarten, die kombiniert denselben Geschwindigkeitsbereich abdecken. Ein- und Ausfluss von Volumenelementen in und

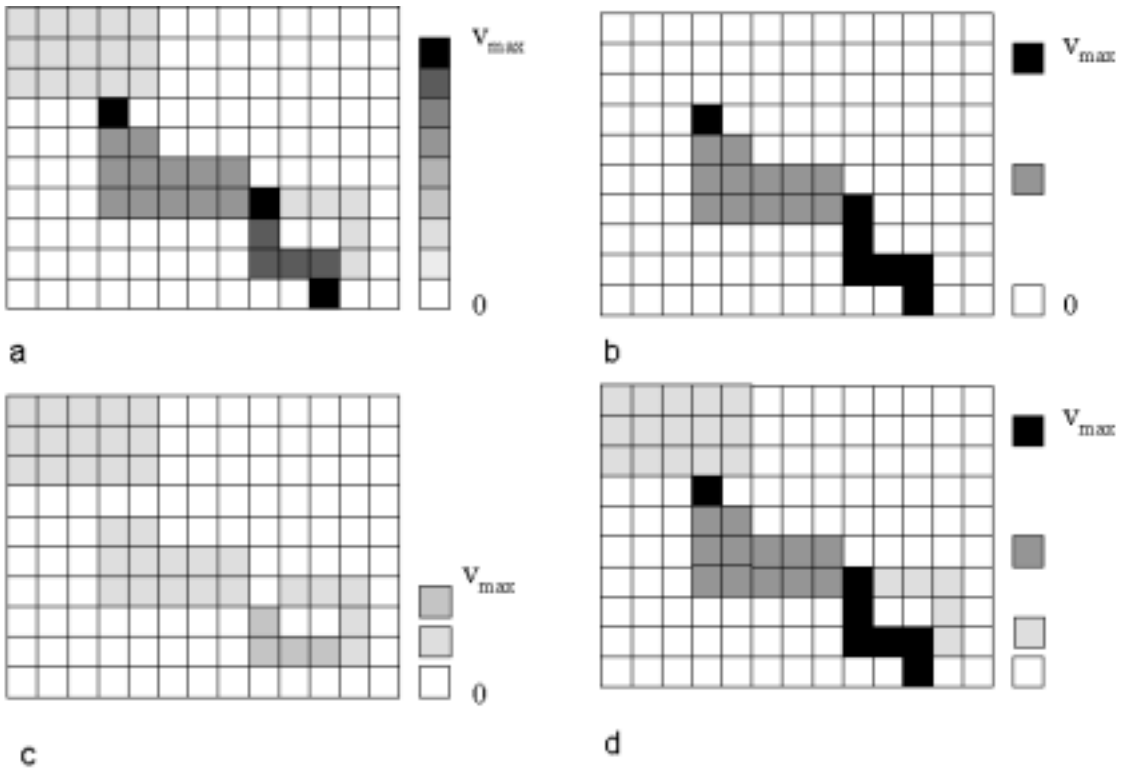


Abbildung 7.13: Methode zur Messung breiter Geschwindigkeitsverteilungen: Abbildung a) stellt eine hypothetische Karte der Fliessgeschwindigkeit dar. Diese Karte kann in zwei Teilexperimenten gemessen werden: Das erste Teilexperiment deckt den vollen Geschwindigkeitsbereich ab, hat jedoch eine schlechte Auflösung. Das Ergebnis ist in Abbildung b) dargestellt: Es treten keine Artefakte auf, jedoch werden kleine Geschwindigkeiten als Null identifiziert. Das zweite Teilexperiment, in Abbildung c) dargestellt, hat die geforderte Auflösung, deckt jedoch nicht den kompletten Geschwindigkeitsbereich ab. Hier kommt es zu Fehlern aufgrund von Faltungen hoher Geschwindigkeiten in den Messbereich. Abbildung d) zeigt die Kombination der beiden Karten: Dort, wo Karte b) den Wert Null aufweist, werden die in Karte c) gemessenen Werte eingesetzt. So ist sichergestellt, dass nur die korrekten niedrigen Geschwindigkeiten aus Karte c) verwendet werden. Die resultierende Karte deckt den kompletten Geschwindigkeitsbereich ab, weist jedoch eine nicht gleichmäßige Auflösung auf.

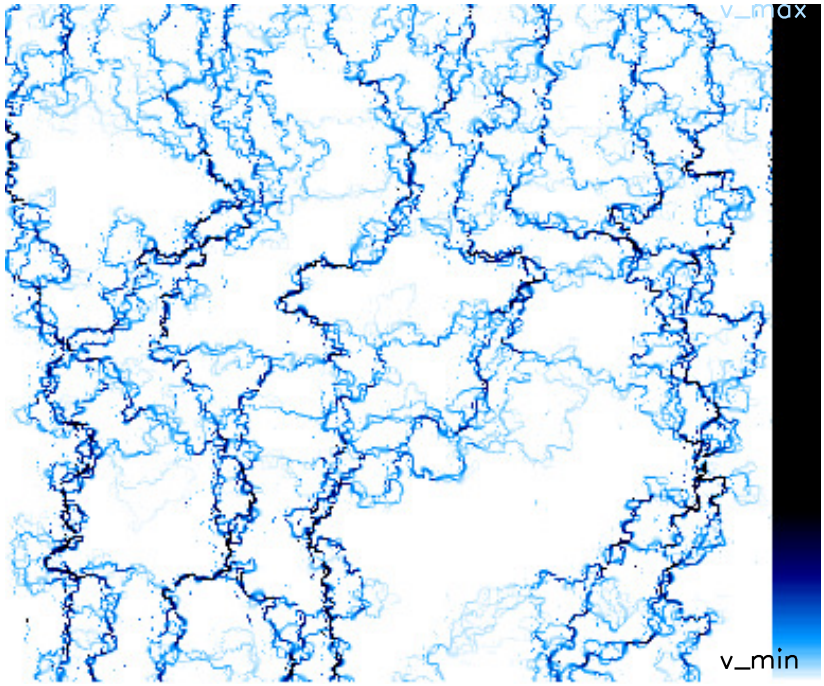


Abbildung 7.14: Geschwindigkeitskarte, die aus den numerischen Simulationen erhalten wurde.

aus den Voxeln wurde dabei berücksichtigt, nicht jedoch diffusionsbedingter Signalverlust, welcher die konventionelle Karte am stärksten betrifft. Aber auch ohne diesen Parameter ist die Überlegenheit der kombinierten Karte in der Auflösung von Details, zum Beispiel am unteren Rand, erkennbar. Aufgrund der Artefakte zeigt keine der Karten das komplette Netzwerk an Flusskanälen, welches in der Abbildung 7.14 sichtbar ist. Sie geben einen Anhaltspunkt, welche Qualität der experimentellen Daten erwartet werden kann.

Bei der Berechnung der Geschwindigkeitskarten wurde bereits berücksichtigt, dass experimentell meist nicht der gesamte auftretende Geschwindigkeitsbereich abgedeckt werden kann. Es ist immer nur ein Ausschnitt aus der gesamten Geschwindigkeitskarte messbar, und Artefakte durch Einfluss und Ausfluss von Molekülen in die einzelnen Voxel treten auf. Werden Messungen bei verschiedenen Einflussgeschwindigkeiten durchgeführt, sollte in gewissem Rahmen ein Abtasten des Geschwindigkeitsbereichs möglich sein: Bei niedrigen Einflussgeschwindigkeiten durchqueren auch Volumenelemente mit relativ hohen Geschwindigkeiten die Voxel nicht, während bei hohen Einflussgeschwindigkeiten auch die relativ niedrigen Geschwindigkeiten von der Diffusion unterscheidbar sind. Abbildung 7.16 zeigt vier Karten äquivalent zu Abbildung 7.15, die für eine Einflussgeschwindigkeit von 1 mm/s berechnet wurden. Durch die höheren Geschwindigkeiten treten stärkere Artefakte auf. In diesen Karten sind Teile des Flussnetzwerks zu erkennen (zum Beispiel innerhalb der weißen Fläche unten rechts), die bei niedrigeren Geschwindigkeiten nicht sichtbar waren. Die Kombination von Messungen bei verschiedenen Druckdifferenzen sollte demnach weitere Informationen über das Flussnetzwerk enthüllen.

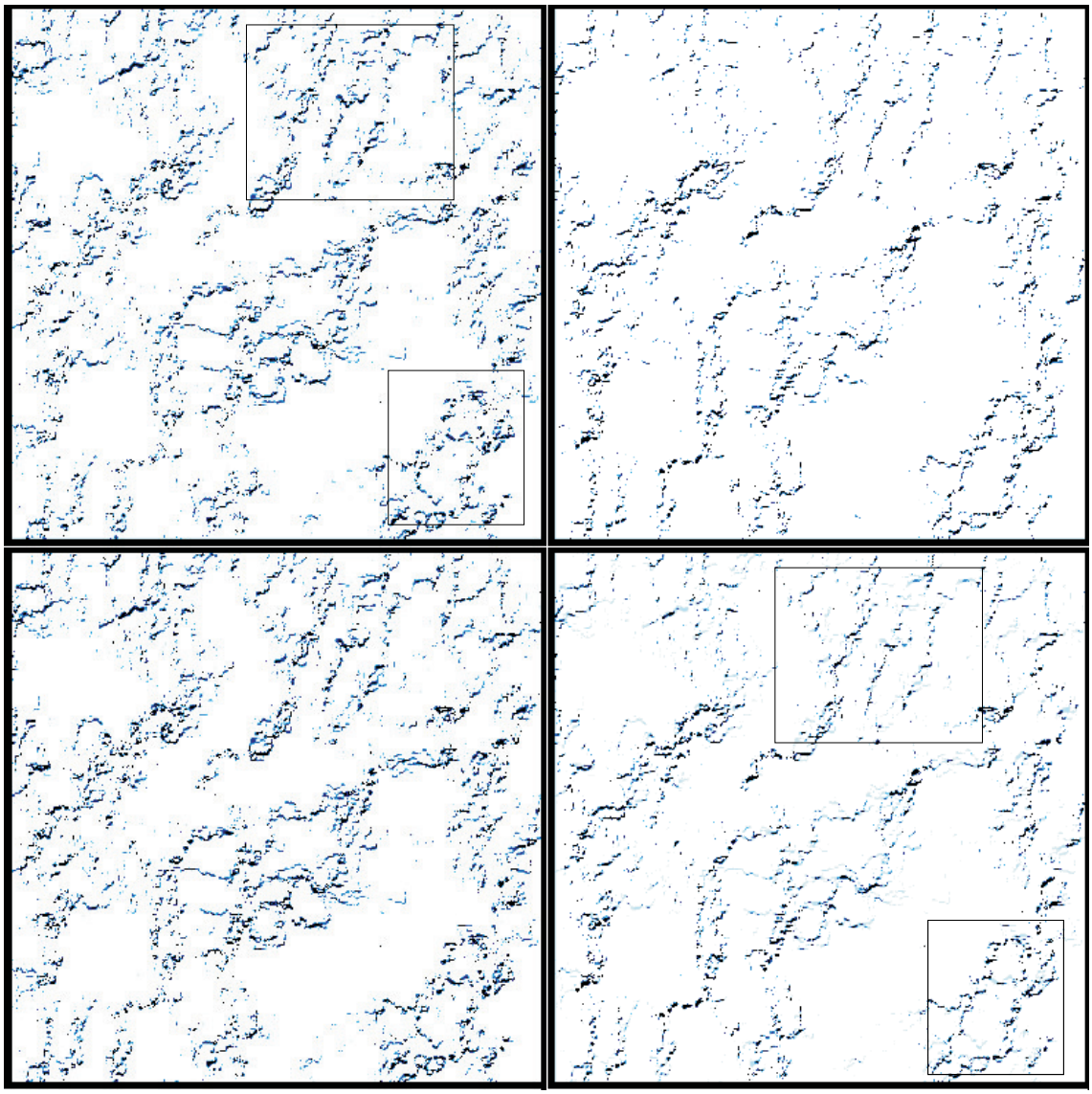


Abbildung 7.15: Geschwindigkeitskarten, die aus einer Simulation des Messsignals mit realistischen experimentellen Parametern errechnet wurden. Die Einflussgeschwindigkeit beträgt 0,1 mm/s. Oben links: Konventionelle Methode. Oben rechts: Teilkarte mit hohen Geschwindigkeiten, Unten links: Teilkarte mit niedrigen Geschwindigkeiten. Unten rechts: Kombination der beiden Teilkarten. Sie ist im Detailreichtum der konventionellen Karte überlegen, wie an den markierten Bereichen zu sehen ist.

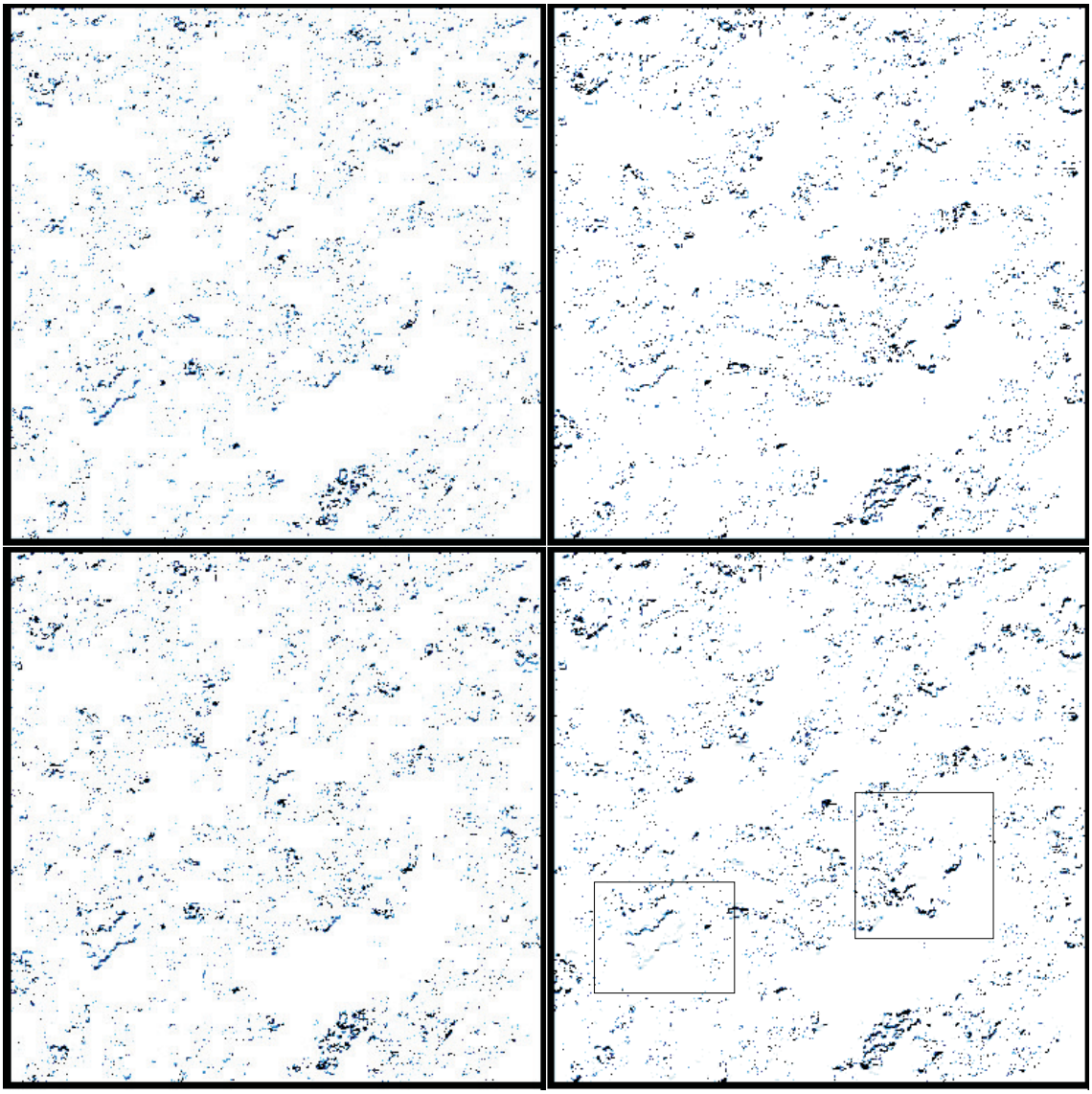


Abbildung 7.16: Geschwindigkeitskarten, die aus einer Simulation des Messsignals mit realistischen experimentellen Parametern errechnet wurden. Die Einflussgeschwindigkeit beträgt 1 mm/s. Oben links: Konventionelle Methode. Oben rechts: Teilkarte mit hohen Geschwindigkeiten, Unten links: Teilkarte mit niedrigen Geschwindigkeiten. Unten rechts: Kombination der beiden Teilkarten. Die markeirten Bereiche zeigen neu hervortretende Strukturen.

Kapitel 8

Experimente zur Kartierung von Fließgeschwindigkeiten in Perkolationsclustern

Für die Kartierung der Fließgeschwindigkeiten muss zunächst die benötigte Ortsauflösung abgeschätzt werden. Die kleinsten Strukturen der lithografisch gefertigten Perkolationscluster haben Abmessungen von 50, 60 und 80 μm. Um das Flussprofil über Poren dieser Größenordnung auflösen zu können, muss die Auflösung im Bereich von wenigen μm liegen. Diese Auflösung ist bisher nur in speziell optimierten NMR-Bildgebungsexperimenten mit Proben, deren Gesamtgrößen unter 0,5 mm lagen, erreicht worden [Ciob04] [Lee99]. Sie liegt außerhalb der Auflösungsgrenze des verwendeten Spektrometers. Daher können keine Flussprofile abgebildet werden, sondern nur über die Poren gemittelte Geschwindigkeiten. Um alle Poren zu erfassen, muss die Auflösung deutlich kleiner als die kleinste Porengröße sein. Für die Experimente wurden Werte zwischen 25 und 50 μm angestrebt. Diese Werte liegen an der Auflösungsgrenze des Spektrometers. Kodiert die Pulssequenz zusätzlich Fließgeschwindigkeiten, entstehen experimentelle Bedingungen, die eine Messung extrem schwierig machen. Durch die zusätzlichen Gradientenpulse wird das Signal so gut wie auf das Rauschniveau abgeschwächt, und aufgrund der kleinen Voxelgrößen entstehen Artefakte durch Einfluss und Ausfluss von Molekülen in benachbarte Voxel während der Pulssequenz. In Kapitel 7 wurden die möglichen Strategien geschildert, mit denen der Einfluss dieser Effekte abgeschwächt werden kann. Dort wurde auch bereits gezeigt, dass die erwarteten experimentellen Geschwindigkeitskarten unvollständig sind. Es muss jedoch erwähnt werden, dass im Rahmen dieser Arbeit das erste Mal überhaupt bildgebende NMR-Flussmessungen mit niedrig-viskosen Flüssigkeiten in derart kleinen Strukturen realisiert worden sind, noch dazu mit dem Nachteil einer breiten Geschwindigkeitsverteilung innerhalb der Probe. Würde nur eine Geschwindigkeit oder eine schmale Verteilung auftreten, wären durch eine Optimierung der Messparameter noch wesentlich bessere Ergebnisse möglich.

In den folgenden Unterkapiteln werden zunächst das verwendete NMR-Spektrometer und der Versuchsaufbau beschrieben. Anschließend werden die Ergebnisse der Mes-

sungen präsentiert.

8.1 Das NMR-Spektrometer

Die in dieser Arbeit beschriebenen NMR-Experimente wurden mit einem Bruker DSX 400 Spektrometer mit vertikaler Bohrung durchgeführt. Das Kernstück des Spektrometers ist ein *supraleitender Magnet* mit einer Flussdichte von 9,4 Tesla. Bei dieser Flussdichte beträgt die Protonenresonanz 400 MHz. Der Magnet ist umgeben von Kryostaten für flüssiges Helium und für flüssigen Stickstoff, um den supraleitenden Zustand durch Kühlen aufrecht zu halten.

Im Inneren des Magneten ist das sogenannte *Shimrohr* platziert. Es enthält eine Reihe von kleinen normalleitenden Spulen, die um die Probenposition angeordnet sind. Sie erzeugen Magnetfelder entlang verschiedener Raumrichtungen, die im Vergleich zum Hauptmagnetfeld relativ schwach sind und mit denen Feldinhomogenitäten am Probenort kompensiert werden können. Die Bohrung im Inneren des Shimrohres hat einen Durchmesser von 89 mm.

Ein optionales Bauteil, welches in den Magneten eingebracht werden kann, ist das wassergekühlte *Gradientenrohr*. Es dient der Erzeugung von Gradienten der magnetischen Flussdichte, welche insbesondere für bildgebende Experimente und Diffusionsexperimente benötigt werden. Zum Betrieb des Gradientenrohres existiert eine separate Elektronik-Einheit, welche die benötigten Strompulse erzeugt, verstärkt und an das Gradientenrohr leitet. Die maximale Gradientenstärke beträgt 0,95 T/m. Die für diesen Wert notwendige elektrische Leistung kann vom Spektrometer jedoch nur für sehr kurze Gradientenpulse unter 1 ms aufgebracht werden. Wird das Gradientenrohr verwendet, so verringert sich der Durchmesser der für den *Probenkopf* zur Verfügung stehenden Bohrung auf 40 mm. Der Probenkopf enthält die Sende- und Empfangsspule.

Eine schematische Darstellung der elektronischen Komponenten, die zum NMR-Spektrometer gehören, ist in Abbildung 8.1 gezeigt. Gesteuert wird die Messung über einen Rechner. Dazu steht die Software XWIN-NMR des Herstellers Bruker zur Verfügung. Diese Software ist nicht für Bildgebungsexperimente optimiert und kann maximal dreidimensionale Experimente verwalten. Müssen mehr als drei Dimensionen gemessen werden, zum Beispiel zwei Orts- und zwei Geschwindigkeitsdimensionen, muss das Experiment in zwei dreidimensionalen Experimente unterteilt werden. Der Rechner überträgt das Messprogramm an das Spektrometer. Kontrolleinheiten für Frequenz, Zeit, Gradienten und Empfänger regeln dort den internen Ablauf der Prozesse. Soll ein Hochfrequenzpuls eingestrahlt werden, wird dieser zunächst mit einem Frequenzgenerator und einem Frequenzmodulator erzeugt. Anschließend wird das Signal verstärkt und über den Vorverstärker an den Probenkopf gesendet. Der Probenkopf enthält einen elektronischen Schwingkreis, dessen Resonanzfrequenz auf die Larmorfrequenz der Probe abgestimmt ist. Die Probe ist in der Hochfrequenzspule des Probenkopfes platziert und wird mit dem Probenkopf in den Magneten eingeführt. Ein Bild eines Bildgebungsprobenkopfes ist in Abbildung 8.2 zu sehen.

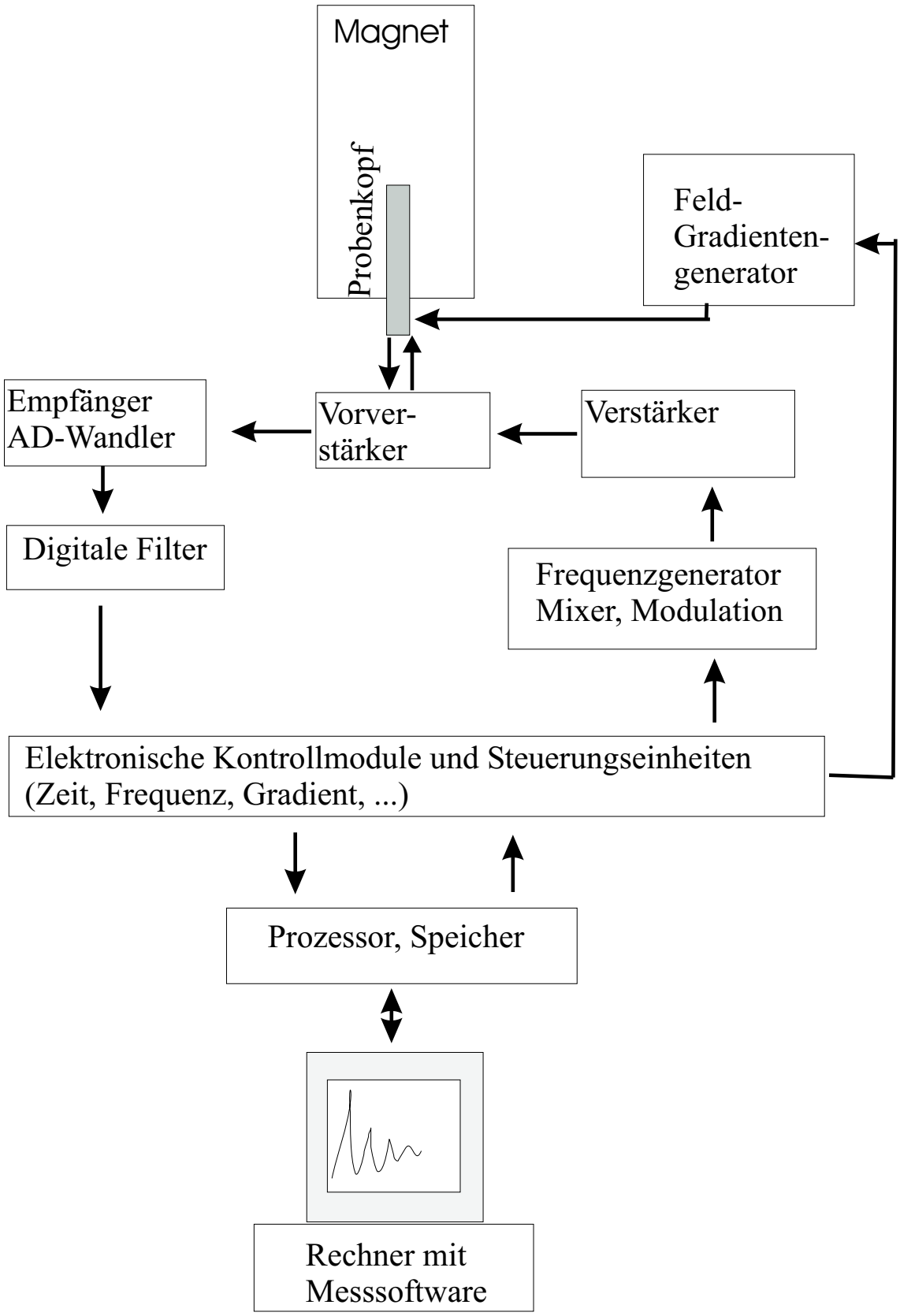


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung der Messelektronik

Die Abbildungen 8.3 und 8.4 zeigen einen auswechselbaren Aufsatz für einen Bildgebungsprobenkopf. Wechselbare Aufsätze erlauben den unproblematischen Austausch der Hochfrequenzspule. Zu beachten ist der geringe Durchmesser des Probenkopfes von 40 mm. Als Konsequenz beträgt der maximal mögliche Durchmesser der Hochfrequenzspule 30 mm. Das zur Verfügung stehende Spektrometer ist mit Spulen mit Durchmessern von 5, 10, 20 und 25 mm ausgestattet.

Normalerweise dient die Sendespule des Probenkopfes auch als Empfangsspule der von der Probe ausgesandten Hochfrequenzstrahlung. Das Signal wird über den Vorverstärker an den Empfänger geleitet und anschließend digitalisiert und digital gefiltert. Der Vorverstärker kann zudem bereits analoge Filter enthalten. Außerdem entkoppelt er den Sende- vom Empfangskanal. Die digitalisierten Daten werden vom Spektrometer an den Messrechner weitergegeben und dort abgespeichert. Mit Hilfe der Messsoftware können dann weitere Datenbearbeitungen, wie z.B. Filterungen, und anschließend die Fouriertransformationen durchgeführt werden.



Abbildung 8.2: Ein Bildgebungsprobenkopf. Die längliche Form ist notwendig, da der Probenkopf von unten in den Magneten eingebracht wird und der obere Teil, welcher die Probe enthält, den homogenen Bereich in der Mitte des Magneten erreichen muss.

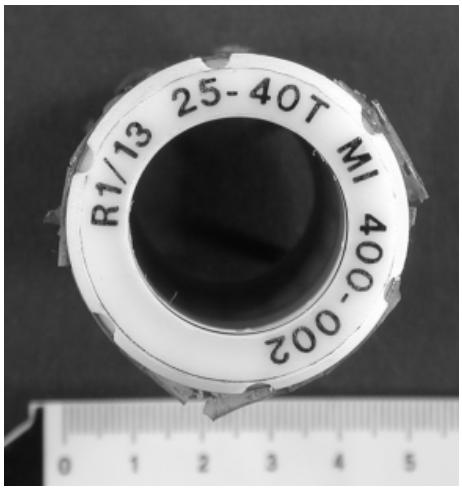


Abbildung 8.3: Aufsatz für einen Bildgebungsprobenkopf, Aufsicht. Der Spulendurchmesser ist 25 mm, was dem größten zur Verfügung stehenden Spulendurchmesser entspricht.

8.2 Vorbereitung und Aufbau der Experimente

Die lithographisch gefertigten Proben wurden zunächst mit einer Deckplatte aus PMMA versehen. Dazu wurde die Deckplatte mit einer dünnen Schicht des PMMA-Klebstoffes Acrifix© 192 bestrichen. Acrifix© ist ein lichthärtender Einkomponentenklebstoff für Plexiglas, der von der zur Degussa AG gehörenden Firma Röhm

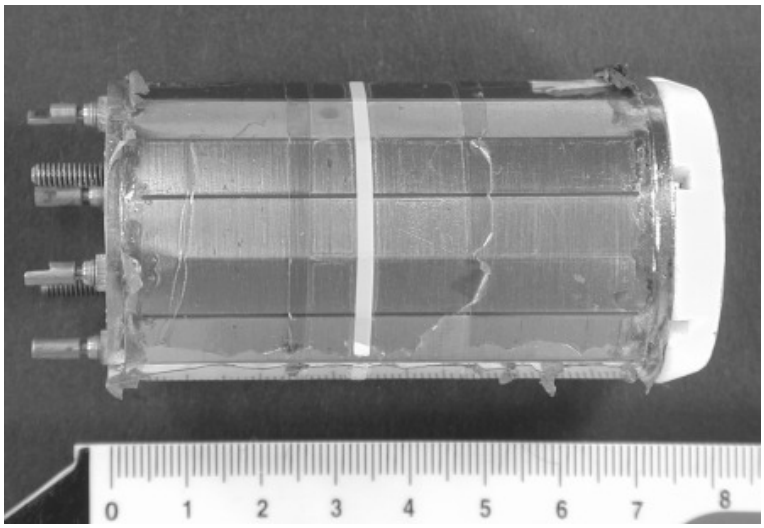


Abbildung 8.4: Aufsatz für einen Bildgebungsprobenkopf, Seitenansicht.

(Röhm GmbH und Co. KG, Darmstadt) hergestellt wird. Um ein Eindringen des Klebstoffes in die Poren zu verhindern, wurde die Deckplatte erst aufgesetzt, nachdem der Klebstoff hinreichend angetrocknet war. Aus weiteren PMMA Teilen wurde dann ein Behältnis zusammengebaut, welches ober- und unterhalb der eigentlichen Probe Schlauchanschlüsse aufweist. Ein solches Probenbehältnis ist in Abbildung 8.5 gezeigt. Die eigentliche Probe ist fest mit dem Behältnis verklebt. In den meisten Fällen sind ihre Außenflächen selbst Teilflächen des Behälters, damit eine möglichst geringe Dicke erreicht werden kann. Unglücklicherweise wird der Klebstoff nach ein

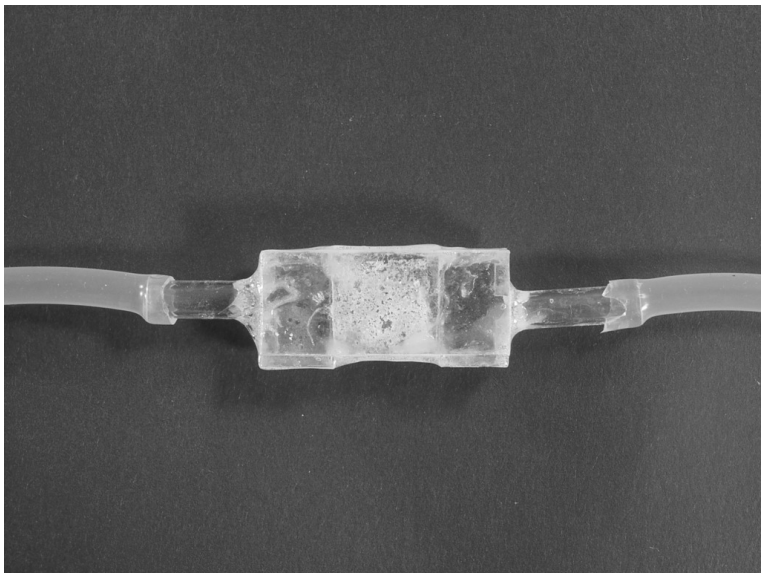


Abbildung 8.5: Probe, die in einem PMMA Behältnis mit Schlauchzuführungen eingekästelt ist. Die Probe ist von Algenbewuchs befallen (dunkle Bereiche unten links).

bis zwei Wochen spröde und damit durchlässig für Wasser und Luft. Wahrscheinlich wird dieser Prozess durch den Kontakt mit Wasser begünstigt. Andere Klebstoffe, zum Beispiel Zwei-Komponenten-Epoxidkleber, zeigten ein noch schlechteres Dichtungsverhalten. Silikon ist als zusätzliche Dichtungsmasse nicht einsetzbar, da das NMR-Signal, wahrscheinlich durch eingeschlossene Luftblasen, zu sehr gestört wird. Wachs, ein Gemisch aus Stearin und Paraffin, stört das NMR-Signal kaum, ist jedoch nicht druckresistent. Eine Alternative zu Acrifix© konnte nicht gefunden werden.

Der Probenbehälter muss vor dem Versuch mit Wasser befüllt werden. Dazu muss die in den Poren vorhandene Luft möglichst vollständig verdrängt werden. Am Besten gelingt dies mit folgender Prozedur: Ein Excikator oder ein ähnliches abpumpbares Gefäß wird zu einem Teil mit Wasser befüllt. Der Probenbehälter liegt zunächst über der Wasseroberfläche, zum Beispiel auf einem aus dem Wasser ragenden Becherglas. Das Gefäß wird abgepumpt, bis das Wasser hinreichend entgast ist. Dann wird der Hahn zur Pumpe kurz geschlossen und der Probenbehälter durch Schütteln des Excikators ins Wasser befördert, ohne dass das Vakuum gebrochen wird. Damit er garantiert untergeht, muss er mit einem Gewicht beschwert sein. Das Wasser kann in die leergepumpte Porenstruktur wesentlich besser eindringen als in eine luftgefüllte Probe. Trotzdem sollte die Probe noch weiter abgepumpt werden. Eine leichte Schräglage der Probe ist vorteilhaft, um die Luft besser entweichen lassen zu können. Der Prozess kann verkürzt werden, wenn die Probe mehrmals gedreht wird, sodass die beiden Anschlüsse abwechselnd nach oben weisen.

Das für das Experiment verwendete Wasser muss vorgefiltert werden, um ein Verstopfen der Probe zu verhindern. Desweiteren wurde dem Wasser $CuSO_4$ zugegeben, um die Relaxationszeiten zu verkürzen. Die in den Experimenten verwendeten Konzentrationen lagen zwischen 0,1 g/l und 0,25 g/l. Die Relaxationszeit T_1 liegt für eine Konzentration von 0,25 g/l bei 400 ms, was ein Relaxationsdelay von 2 s ermöglicht. Trotz der Kupferionen tritt in der Probe nach einiger Zeit Algenbewuchs auf (siehe Abbildung 8.5). Um dies zu verhindern, wurde dem Wasser das Algenverhütungsmittel Desalgin© (Bayrol Deutschland GmbH, Planegg) zugegeben. Es erwies sich als sehr wirkungsvoll, muss jedoch äußerst sparsam dosiert werden, da seine Konzentration auf den Gebrauch in Schwimmbädern abgestimmt ist. Zu hoch dosiert neigt es zu Schaumbildung.

An den Probenbehälter wurden Schläuche aus Äthylen-Propylen-Dien-Kautschuk/Polypropylen-Kompositmaterial (EPDM/PP), die von der Firma Reichelt Chemietechnik GmbH und Co. (Heidelberg) bezogen wurden, angebracht. Dieses Schlauchmaterial zeichnet sich durch eine extrem niedrige Luftdurchlässigkeit aus. Bei der Verwendung von Silikonschläuchen traten Luftblasen auf, die durch die Diffusion von Luft durch die Schlauchwand entstanden sind. Die Schlauchmontage erfolgte unter Wasser, um den Eintrag von Luft zu vermeiden. Die Schläuche waren mit einem Reservoirbehälter verbunden, der mit einem Filter ausgestattet war. Der Filter bestand aus einem auf einem speziell gefertigten Filterhalter befestigten Rundfilter aus Papier der Firma Schleicher und Schuell Microscience GmbH (Dassel) mit einem Rückhaltebereich von 7-12 μm.

Die Probenbehälter wurden in die passenden Hochfrequenzspulen eingebracht (20

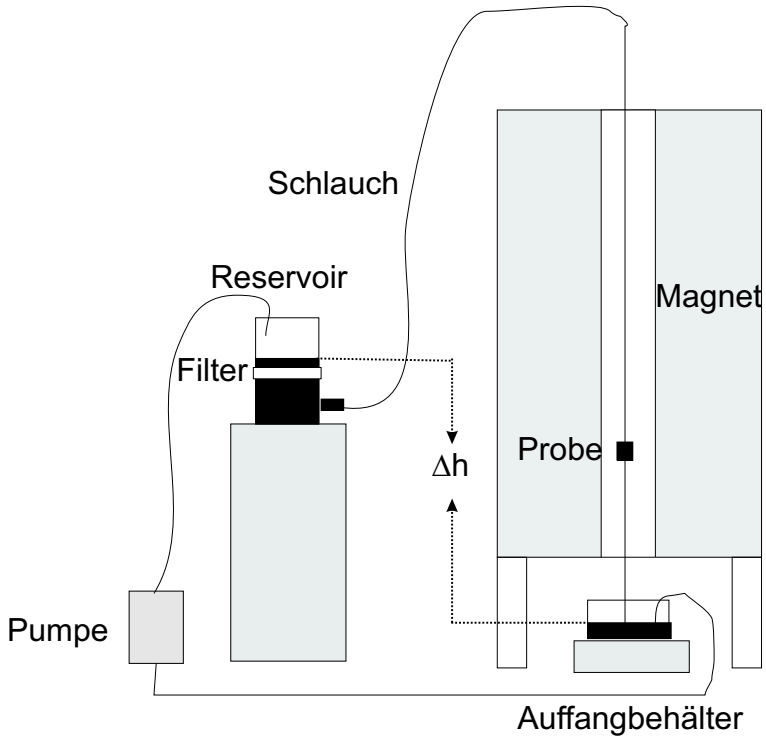


Abbildung 8.6: Schematischer Experimentaufbau: Wasser fließt aus einem Reservoir durch die in den Magneten eingebrachte Probe. Unterhalb der Probe befindet sich ein Auffangbehälter, aus dem das Wasser in das Reservoir zurückgepumpt wird. Ein Filter soll den Eintrag von Schwebeteilchen in die Probe verhindern.

mm Durchmesser für Proben mit 50 und 60 μm als kleinstem Porendurchmesser, 25 mm für Proben mit 80 μm als kleinstem Porendurchmesser) und von oben durch die Bohrung des Magneten gefädelt. Anschließend wurde der Aufsatz am Probenkopf befestigt und der Probenkopf in den Magneten eingebracht. Der Schlauch am unteren Ende der Probe führte durch den Probenkopf zu einem Auffangbehälter. Um Lufteintrag zu vermeiden, war die Schlauchöffnung unter Wasser angebracht. Der Auffangbehälter war über eine Schlauchpumpe mit dem Reservoir verbunden. Am Ende des Pumpschlauches war ein Faden befestigt, an dem das hochgepumpte Wasser in das Reservoir abgleiten konnte. So wurden Wasserstandsschwankungen aufgrund des Aufpralls von Tropfen vermieden. Die Pumpe war nicht direkt mit der Probe verbunden, um pulsierenden Fluss zu vermeiden. Der Fluss wurde durch den Höhenunterschied zwischen Reservoir und Auffangbehälter getrieben. Mit Hilfe eines Hubtisches konnte dieser Höhenunterschied variiert werden. Der Experimentaufbau ist schematisch in Abbildung 8.6 dargestellt.

In den meisten Fällen saß die Probe so eng im Probenkopf, dass eine Verkippung nicht möglich war. In den Fällen, in denen die Probe locker im Probenkopf saß, wurde die Breite der Probe am oberen und unteren Rand durch Aufbringen von Klebeband oder Styroporchips vergrößert. Um die Probenebene entlang der durch die Gradienten definierten xz-Ebene auszurichten, wurden zunächst Projektionen

der Probe in xy-Ebene aufgenommen. Durch Drehen des Probenkopfes im Spektrometer wurde die Probe dann so positioniert, dass das Rechteck der xy-Projektion möglichst genau auf der x- oder y-Achse zu liegen kam.

Die Pulssequenzen der Experimente haben sich im Laufe der Zeit den beschriebenen optimierten Pulssequenzen angenähert. Viele Experimente wurden mit den folgenden Parametern durchgeführt:

Gradient zur Frequenzkodierung:
Stärke: 0,63 T/m
Zeitabstand zwischen den Datenpunkten: 0,675 μs
Anzahl der Messpunkte: 1280
Anzahl der Punkte der Fouriertransformierten: 1024
Bildbereich: 2,77 cm
Digitale Auflösung: 27 μm

Gradient zur Phasenkodierung Ort:
Stärke: 0,82 T/m
Dauer: 539 μs
Anzahl der Gradientenschritte: 768
Anzahl der Punkte der Fouriertransformierten: 512
Bildbereich: 2 cm
Digitale Auflösung: 40 μm

Gradient zur Phasenkodierung Geschwindigkeit:
Stärke: 0,48 T/m
Anzahl der Gradientenschritte: 6
Anzahl der Punkte der Fouriertransformierten: 8
Dauer (Karte 1): 2,5 ms
Bildbereich (Karte 1): ± 9,8 mm
Auflösung (Karte 1): 2,8 mm
Dauer (Karte 2): 5 ms
Bildbereich (Karte 2): ± 2,5 mm
Auflösung (Karte 2): 0,7 mm

Die Anzahl der Messpunkte ist bei der Ortskodierung etwas größer als die Anzahl der Punkte der Fouriertransformierten. Vor Durchführung der Fouriertransformation wird der Datensatz durch Nullfüllung auf eine Größe von $2N_{FT}$, was einer Anzahl von N_{FT} komplexen Datenpunkten entspricht, erweitert. (Jeder Messpunkt stellt entweder einen Realteil oder einen Imaginärteil der Funktion dar). Die physikalische Auflösung verbessert sich jedoch bei allzu starker Nullfüllung nicht mehr, lediglich die Größe des transformierten Datensatzes wächst. Es hat sich gezeigt, dass selbst die in der Bildgebung routinemäßig verwendete Nullfüllung auf die doppelte Größe die tatsächliche Auflösung nicht um einen Faktor zwei verbessert. Die verwendeten Werte für die Messpunktezahl ($\approx \frac{3}{2}N_{FT}$ für die Phasenkodierung) und die Größe der Fouriertransformierten stellen eine Optimierung bezüglich Dateigröße, Messzeit und Auflösung dar, die sich als gut geeignet erwiesen hat. Als Fensterfunktion wurde die quadrierte Sinusfunktion im Wertebereich von 0 bis π verwendet.

Fouriertransformationen mehrdimensionaler Datensätze werden von der Spektrome-

tersoftware meistens in einem Submatrixformat abgespeichert. Mit Hilfe des Programms *formatchange.au* lassen sich die Daten in das eigentliche Matrixformat zurückführen. Zur Berechnung der Geschwindigkeitskarten und zur Darstellung der Daten wurde die Software *IDL* (Creaso, Gilching) vewendet.

Es standen drei verschiedene Probengrößen zur Verfügung. Die Kantenlänge eines Gitterplatzes, die die kleinstmögliche Porenbreite angibt, beträgt bei den großen Proben 80 μm, bei den mittelgroßen Proben 60 μm und bei den kleinen Proben 50 μm.

8.3 Experimentelle Ergebnisse

In den folgenden Unterkapiteln werden die experimentellen Ergebnisse der Flussmessungen dargestellt. Die besten Ergebnisse konnten dabei für eine Gitterplatzgröße von 60 μm erzielt werden. Zum Vergleich sind in den Abbildungen 8.7 und 8.8 noch einmal die Ergebnisse der numerischen Simulation gezeigt.

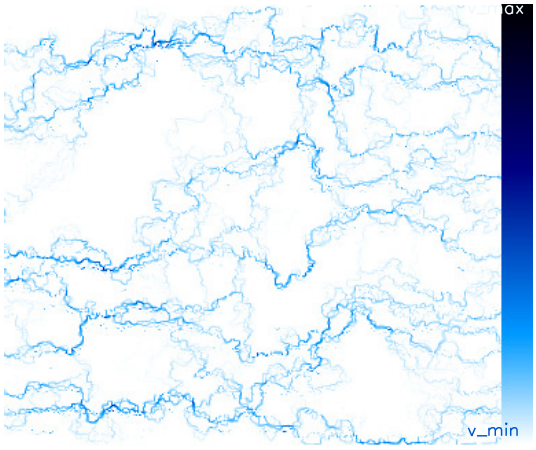


Abbildung 8.7: Karte der Fließgeschwindigkeit aus den numerischen Simulationen

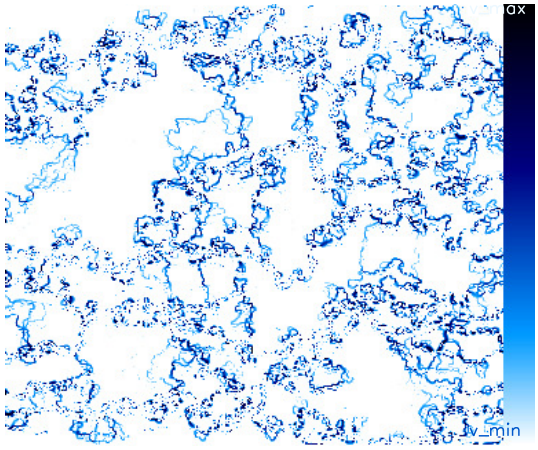


Abbildung 8.8: Ausschnitt aus der simulierten Flusskarte: Nur Geschwindigkeiten zwischen 10 mm/s und 1 mm/s sind dargestellt.

8.3.1 Ergebnisse aus Messungen der Proben mit 80 μm Kantenlänge eines Gitterplatzes

Proben mit dieser Gitterplatzgröße weisen eine Fläche von 24 x 24 mm^2 auf. Zur Messung muss deshalb die Spule mit 25 mm Durchmesser verwendet werden. Teile der Probe befanden sich bereits in den Randbereichen der Spule. In den Abbildungen weisen diese Bereiche Störungen durch Inhomogenitäten des B_1-Feldes auf. Von dieser Größe wurde nur eine Probe gemessen. Ein Spindichtebild ist in Abbildung 8.9 zu sehen. Die deutlichen Streifen in der Abbildung sind Artefakte. Die Auflösung

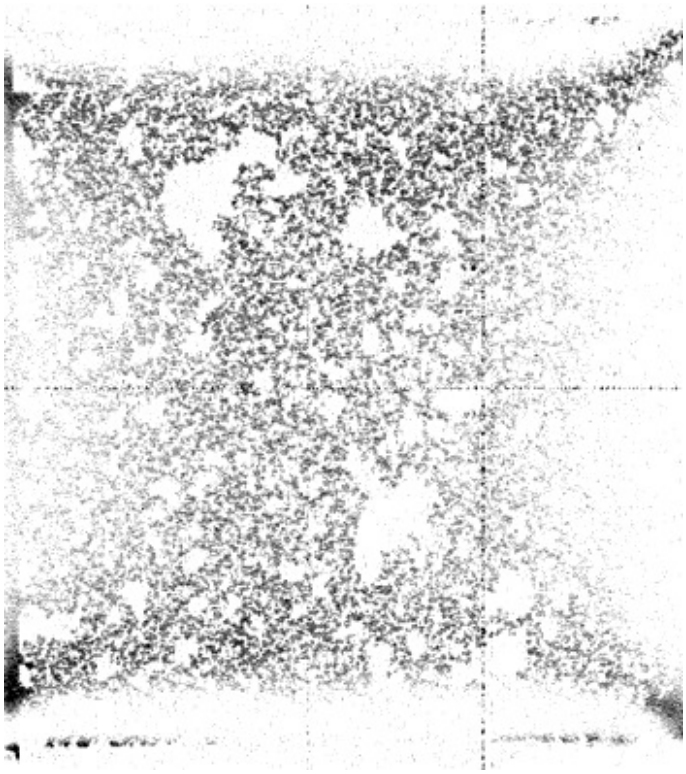


Abbildung 8.9: Spindichtebild eines Perkolationsclusters mit minimalen Porenbreiten von 80 μm. Zu sehen ist das Wasser, welches den Porenraum ausfüllt. Die Auflösung beträgt 27,2 μm in z-Richtung (im Bild die horizontale Richtung) und 54 μm in x-Richtung (im Bild die vertikale Richtung).

des Bildes beträgt 27,18 μm in z-Richtung (die horizontale Richtung in der Abbildung) und 53,9 μm in x-Richtung (die vertikale Richtung in der Abbildung). Die Verkippung der Probe betrug 0,6° in der xy-Ebene und 1,9° in der yz-Ebene. Um zu überprüfen, ob die Probe gleichmäßig tief entwickelt ist, wurde ein dreidimensionales Spindichtebild aufgenommen. Die Auflösung in y-Richtung betrug dabei 76,6 μm. Abbildung 8.10 zeigt die Verteilung der Tiefe in der Probe. Dazu wurden an jeder Position in der xz-Ebene die Voxel in y-Richtung gezählt, deren Signalamplitude einen Schwellenwert überschreitet. Es lassen sich zwei Maxima ausmachen: Das Maximum bei niedrigen Werten stammt von isolierten Voxeln, in denen der Schwellenwert stochastisch durch eine hohe Rauschamplitude überschritten wurde. Das zweite Maximum liegt bei einer Tiefe von 1 mm und repräsentiert die flüssigkeitsgefüllten Voxel. Seine Breite ist hinreichend schmal, sodass von einer relativ gleichmäßig entwickelten Probe ausgegangen werden kann.

Abbildungen 8.11 bis 8.14 zeigen Geschwindigkeitskarten, die bei den Druckdifferenzen 0,6, 1,4, 2,0 und 2,8 kPa aufgenommen wurden. Pixeln, in denen die Signalamplitude einen festgesetzten Schwellenwert nicht überschreitet, ist eine Geschwindigkeit von Null zugeordnet worden. Die Fließrichtung ist in der Abbildung von rechts nach links. Der Bildbereich der Geschwindigkeitsmessung betrug ± 1

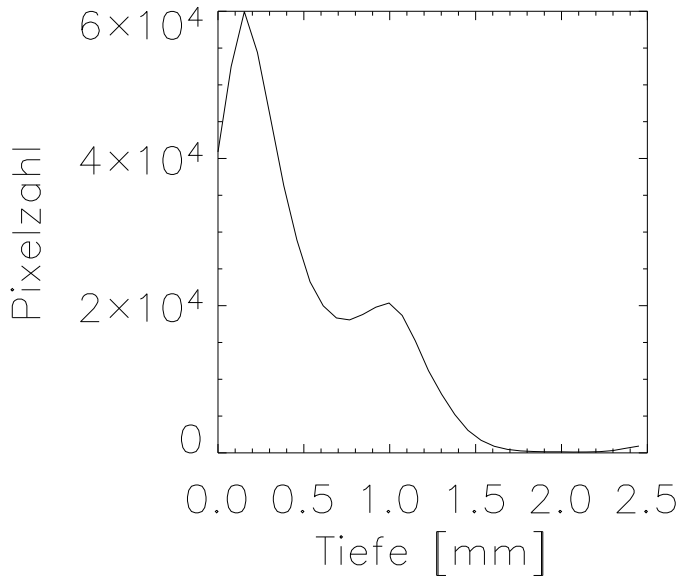


Abbildung 8.10: Tiefenverteilung innerhalb des Porenraumes. In der strukturierten xz-Ebene wurde für jede Position überprüft, in wie vielen Voxeln in y-Richtung das Signal einen Schwellenwert überschreitet. Die der Voxelzahl entsprechende Tiefe ist gegen die Anzahl der Positionen aufgetragen, an denen sie auftrat. Das Maximum bei kleinen Tiefen ist durch Rauschen verursacht. Das Maximum bei einer Tiefe von 1 mm zeigt, dass die Tiefenentwicklung der Probe relativ gleichmäßig eine Tiefe von 1 mm erreicht hat.

cm/s bei einer Auflösung von 2,8 mm/s im Bereich hoher Geschwindigkeiten und von 0,7 mm/s im Bereich niedriger Geschwindigkeiten. Der maximale auftretende Geschwindigkeitsbetrag ist 16 mm/s. Die erkennbaren Flusspfade sind gleichmäßig über die Probenstruktur verteilt. Das charakteristische Muster an hervorgehobenen Transportpfaden, welches sich in den Simulationen abzeichnet, ist nicht zu erkennen. Wahrscheinlich sind die Barrieren zwischen einzelnen Transportpfaden innerhalb der Probe durchlässig, sodass die Probenstruktur nicht dem vorgegebenen Cluster entspricht. Dieses Verhalten wird auch in Abbildung 8.15 deutlich. Sie zeigt eine Karte, auf der alle Pixel markiert sind, in denen eine endliche Geschwindigkeit gemessen wurde. Größere Zonen mit stagnierendem Fluss, die nicht zur Matrix gehören, sind nicht zu erkennen. Das Flussnetzwerk ist am deutlichsten zu erkennen bei einer Druckdifferenz von 1,4 kPa und verschwindet bei sich änderndem Druck, ohne dass ein anderer Teil des Netzwerkes sichtbar wird, wie es nach den Simulationen erwartet wurde.

Um Unterschiede im Flussbild von polaren und unpolaren Flüssigkeiten zu vergleichen, sollte der Versuch mit Hexadekan als Probenflüssigkeit wiederholt werden. Anstatt die Probe zu leeren, trocknen und mit Hexadekan neu zu befüllen, wurde das Wasser im Vorratsgefäß mit dem weniger dichten Hexadekan überschichtet und anschließend durch die Probe abgeleitet. Das nachfolgende Hexadekan sollte

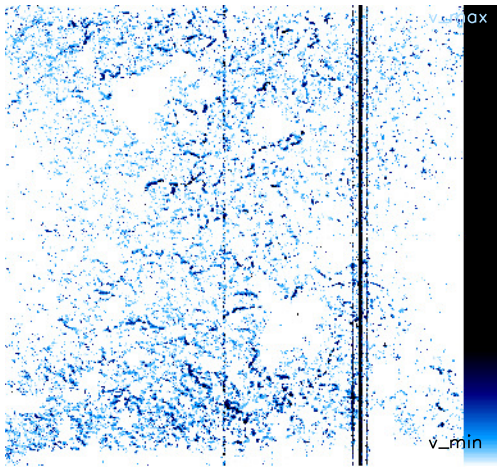


Abbildung 8.11: Karte des Betrags der Fließgeschwindigkeit, aufgenommen bei einer Druckdifferenz von 0,6 kPa. Die Farbkodierung der Geschwindigkeit ist am rechten Bildrand dargestellt.

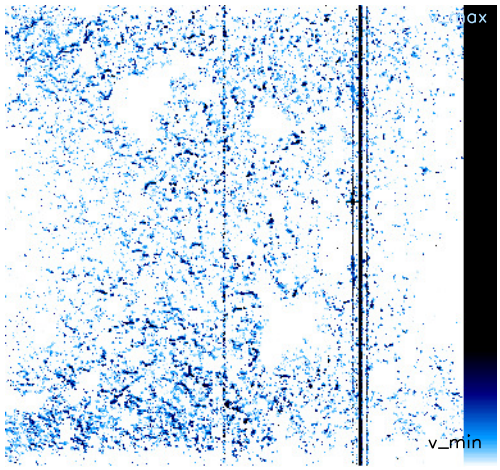


Abbildung 8.12: Karte des Betrags der Fließgeschwindigkeit, aufgenommen bei einer Druckdifferenz von 1,4 kPa. Die Farbkodierung der Geschwindigkeit ist am rechten Bildrand dargestellt.

dann das Wasser in den Flusskanälen der Probe ersetzen. So kann der Austausch schneller durchgeführt werden und damit ein eventuelles Quellen der Probe durch eindringen des Hexadekans in die Polymermatrix eingeschränkt werden. Außerhalb der Flusskanäle bleibt weiterhin Wasser in der Probe enthalten. Leider waren die Schläuche nicht resistent gegenüber Hexadekan, sodass die Chemikalie schon nach relativ kurzer Zeit austrat. Eine vollständige Flusskarte konnte so nicht mehr unter gleichbleibenden Bedingungen aufgenommen werden. Eine Karte der chemischen Verschiebungen konnte jedoch noch gemessen werden. Ziel war es, anhand dieser Karte die Flusskanäle zu identifizieren, da diese, im Gegensatz zu den Sackgassen, mit Hexadekan gefüllt sein müssen. Aufgrund der unterschiedlichen Dichten der Flüssigkeiten können jedoch auch nicht zum Flussnetzwerk gehörende Strukturen gefüllt sein, welche oberhalb eines Flusspfades liegen. Die Abbildungen 8.16 und 8.17 zeigen Karten der Verteilungen von Hexadekan und Wasser. Ein eindeutig vollständiges Bild der Flusspfade lässt sich aus diesen Karten nicht erschließen. Am unteren Rand der Probe (in der Abbildung links) sind größere Wasseransammlungen zu sehen, während das Hexadekan vor allem an den Seiten verteilt ist. Zu beachten ist, dass aufgrund der eingeschränkten Homogenität der Spule die oberen und unteren Bereiche der Probe (in der Abbildung der linke und rechte Rand) zum Teil nicht wiedergegeben werden.

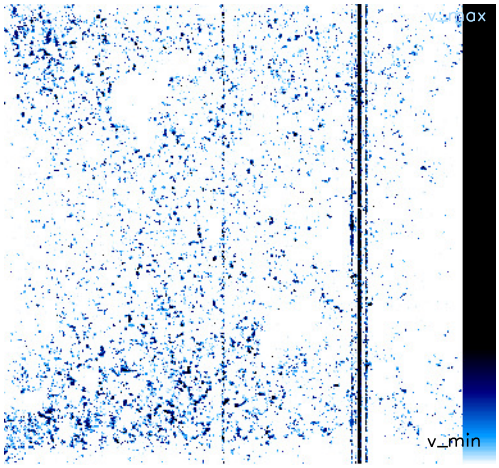


Abbildung 8.13: Karte des Betrags der Fließgeschwindigkeit, aufgenommen bei einer Druckdifferenz von 2 kPa. Die Farbkodierung der Geschwindigkeit ist am rechten Bildrand dargestellt.

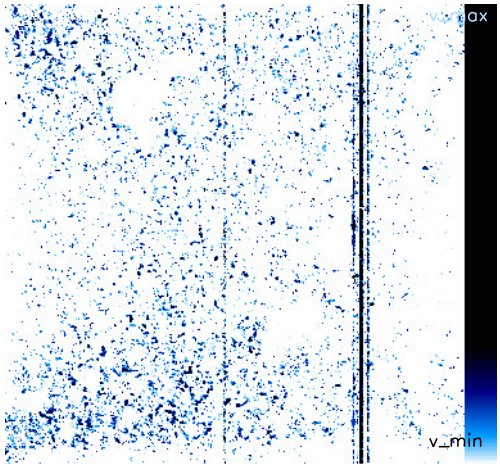


Abbildung 8.14: Karte des Betrags der Fließgeschwindigkeit, aufgenommen bei einer Druckdifferenz von 2,8 kPa. Die Farbkodierung der Geschwindigkeit ist am rechten Bildrand dargestellt.

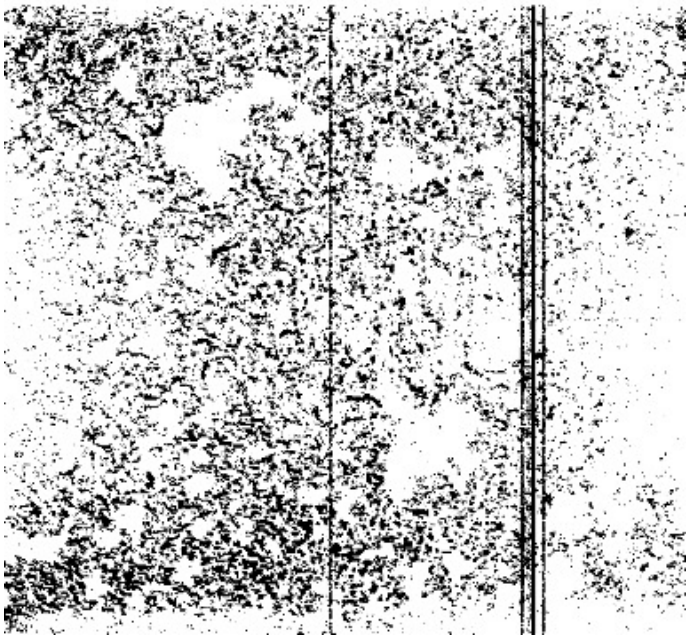


Abbildung 8.15: Das Flussnetzwerk: Karte, auf der alle Pixel, in denen eine experimentell gemessene Geschwindigkeit auftritt, schwarz dargestellt sind.

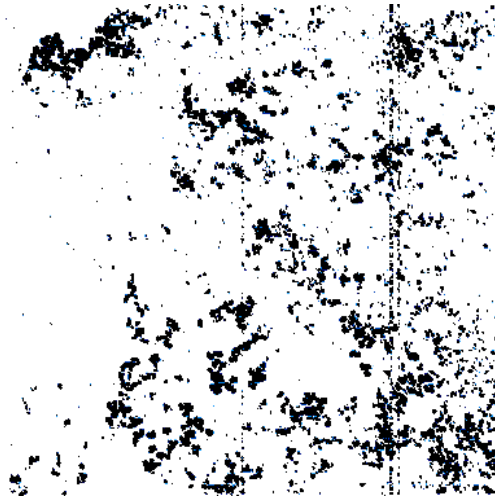


Abbildung 8.16: Karte der Verteilung von Hexadekan in einer Probe, in der das enthaltene Wasser teilweise durch Hexadekan verdrängt wurde.

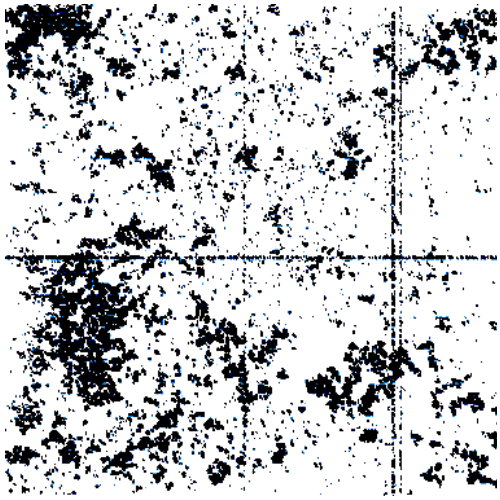


Abbildung 8.17: Karte der Verteilung von Wasser in einer Probe, in der das enthaltene Wasser teilweise durch Hexadekan verdrängt wurde.

8.3.2 Ergebnisse aus Messungen der Proben mit 50 μm Kantenlänge eines Gitterplatzes

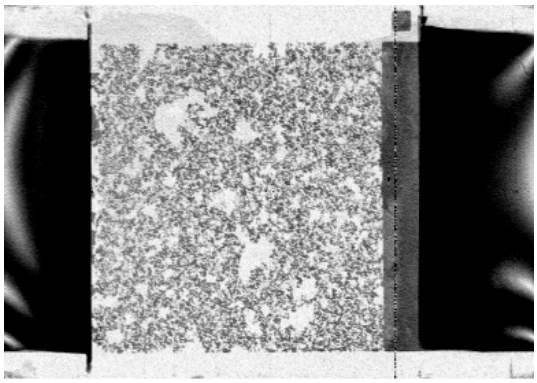


Abbildung 8.18: Spindichtebild einer Probe mit 50 μm als Gitterplatzgröße. Die Größe der Probe beträgt 15 x 15 x 1 mm^3. Der Bildbereich beträgt 2,5 x 1.77 cm^2, und die Auflösung liegt bei 25 x 35 μm^2. In der Mitte der Probe ist eine Luftblase zu erkennen.



Abbildung 8.19: Spindichtebild der Seitenansicht der Probe. Es ist zu erkennen, dass die Entwicklung nicht die volle Tiefe erreicht hat.

Proben mit einer Gitterplatzgröße von 50 μm weisen eine Fläche von 15 x 15 mm^2 auf. Der dazu passende Birdcage-Resonator hat einen Durchmesser von 20 cm. Abbildung 8.18 zeigt eine Aufsicht auf eine Probe dieser Abmessung. Pixel, die kein Signal liefern, sind weiß dargestellt. In der Mitte der Struktur befindet sich ein weißer Fleck, der nicht zur Matrix gehört: An dieser Stelle befindet sich offensichtlich eine Luftblase oder eine paramagnetische Verunreinigung. Abbildung 8.19 zeigt eine Seitenansicht der Probe. Hier ist zu erkennen, dass der Entwicklungsprozess nicht die volle Tiefe von einem Millimeter erreicht hat. Die Abbildungen zeigen jedoch, dass die Struktur der Probe gut aufgelöst werden kann. Die Verkippung aller in diesem Unterkapitel beschriebenen Proben betrug stets weniger als 1°.

In den Abbildungen 8.20 und 8.21 sind zwei Geschwindigkeitskarten dargestellt, die im Abstand von einem Monat an derselben Probe unter ähnlichen Bedingungen gemessen worden sind. Es sind Fragmente einiger Geschwindigkeitspfade zu sehen, die Ähnlichkeiten mit den in Abbildung 8.7 gezeigten Flusspfaden aus der numerischen Simulation haben. Pro Experiment wurde nur eine Flusskarte aufgenommen. Die Fließrichtung ist in der Abbildung von links nach rechts. Bei den senkrechten Streifen handelt es sich um Artefakte. Dass die rechte Karte ein stärkeres Rauschen zeigt liegt an dem unterschiedlichen Rauschschwellenwert. Wenn die Signalamplitude eines Voxels den festgelegten Rauschschwellenwert unterschreitet, wird das Voxel als zur Matrix gehörend behandelt. Die Experimente beweisen die Reproduzierbarkeit der Messungen. Eine Veränderung der Flusspfade, wie sie Mansfield und Issa postulieren [Mans94], konnte nicht beobachtet werden.

Die Abbildung 8.22 zeigt eine Geschwindigkeitskarte der in Abbildung 8.18 gezeigten Probe, die bei höheren Flussraten gemessen worden ist. Auch hier ist die Luftblase

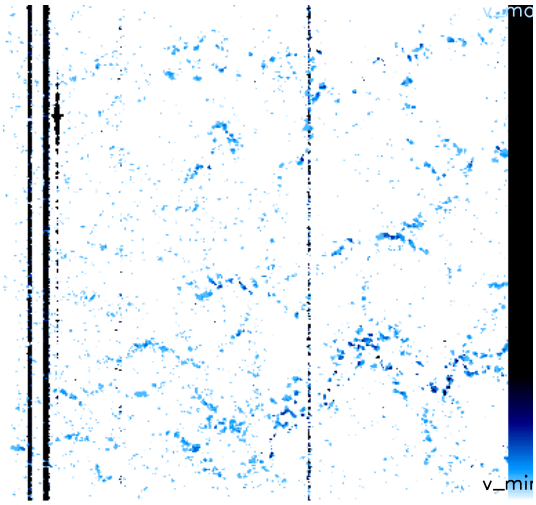


Abbildung 8.20: Karte des Geschwindigkeitsbetrags einer Probe mit 50 μm als Gitterplatzgröße. Der Bildbereich beträgt 1,5 x 1.5 cm^2, und die Auflösung liegt bei 26 x 38 μm^2. Der Bildbereich der Geschwindigkeit beträgt ± 5,5 mm/s mit einer Auflösung von 0,35 mm/s. Die maximal auftretende Geschwindigkeit beträgt 5,4 mm/s bei einer Durchflussmenge von 100 ml/h.

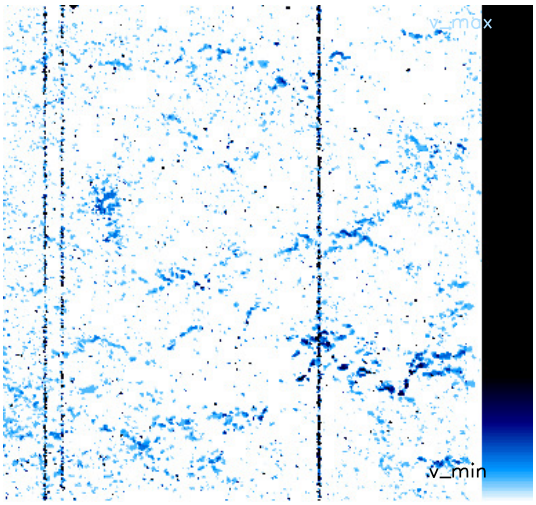


Abbildung 8.21: Weitere Messung einer Karte des Geschwindigkeitsbetrags einer Probe mit 50 μm als Gitterplatzgröße. Der Bildbereich beträgt 1,5 x 1.5 cm^2, und die Auflösung liegt bei 26 x 36 μm^2. Der Bildbereich der Geschwindigkeit beträgt ± 5,47 mm/s mit einer Auflösung von 0,35 mm/s. Die maximal auftretende Geschwindigkeit beträgt 5,4 mm/s bei einer Durchflussmenge von 120 ml/h.

zu erkennen. Die Flusspfade ähneln den in Abbildung 8.8 auftretenden Flusspfaden aus der numerischen Simulation. Mit der Karte aus Abbildung 8.20 kann diese Karte nicht kombiniert werden, da es sich um zwei Messungen unter unterschiedlichen Bedingungen an verschiedenen Proben handelt. Ein Histogramm der Geschwindigkeiten, die in dieser Karte auftreten, ist in Abbildung 8.23 zu sehen. Es deutet sich eine exponentielle Verteilung der Form $N(v) = a \cdot e10^{bv}$ mit dem Exponenten b=-0,54 s/mm an.

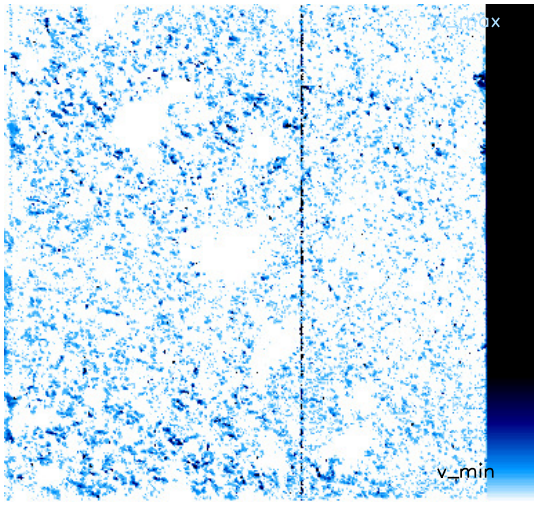


Abbildung 8.22: Karte des Geschwindigkeitsbetrags einer Probe mit 50 μm als Gitterplatzgröße. Der Bildbereich beträgt 1,5 x 1.5 cm^2, und die Auflösung liegt bei 25 x 35 μm^2. Der Bildbereich der Geschwindigkeit beträgt ± 8,8 mm/s mit einer Auflösung von 0,57 mm/s. Die maximal auftretende Geschwindigkeit beträgt 11,7 mm/s.

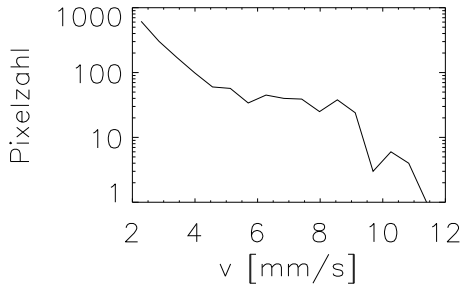


Abbildung 8.23: Logarithmisch aufgetragenes Histogramm der Geschwindigkeiten, die der in Abbildung 8.22 gezeigten Karte entnommen wurden.

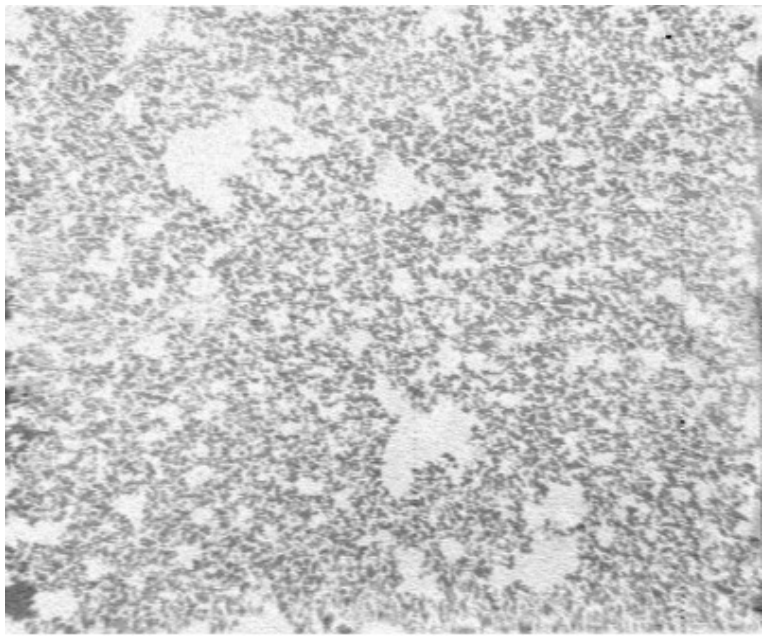


Abbildung 8.24: Spindichtebild einer Probe mit 60 μm Gitterplatzgröße. Der Bildbereich beträgt 1,8 x 1.8 cm^2 und die Auflösung liegt bei 24,5 x 36 μm^2.

8.3.3 Ergebnisse aus Messungen der Proben mit 60 μm Kantenlänge eines Gitterplatzes

Proben mit einer Gitterplatzgröße von 60 μm weisen eine Fläche von 18 x 18 mm^2 auf. Der dazu passende Birdcage-Resonator hat einen Durchmesser von 20 cm. Ein Spindichtebild der Probe ist in Abbildung 8.24 dargestellt. Es zeigt, dass die nötige Ortsauflösung zumindest in der Abwesenheit von Fluss erreicht werden kann. Die real erreichte Auflösung entspricht für die phasenkodierte Dimension der theoretischen Auflösung. In der frequenzkodierten Dimension verhindern interne Suszeptibilitätsunterschiede das Erreichen der theoretischen Auflösung. Die reale Auflösung liegt dort bei 50 μm. Im Folgenden sollen vier verschiedene Experimentserien an Proben dieser Art vorgestellt werden.

An der ersten hier vorgestellten Probe wurden Messungen bei verschiedenen Durchflussraten vorgenommen. In diesem Experiment wurde erstmalig die Technik der Kombination von Geschwindigkeitskarten angewendet, die in Kapitel 7.9.3 vorgestellt wurde. In Abbildung 8.25 ist zu erkennen, dass diese Probe keine gleichmäßige Tiefe aufweist. Um die Qualität der Probenentwicklung zu testen, wurde ein dreidimensionales Spindichtebild aufgenommen und daraus die Tiefe der Probe an den einzelnen Voxelpositionen extrahiert. Abbildung 8.26 zeigt die auftretenden Tiefen. Zwar ist aufgrund von Rauschen mit einer gewissen Verteilung der Tiefe um das Maximum zu rechnen, jedoch liegt das Maximum bei einer Tiefe von 2/3 der Solltiefe und ist ungewöhnlich breit. Es ist außerdem zu erkennen, dass die Probe etwas verbogen ist. Der Grund dafür ist die Tatsache, dass die Probe nur mit Mühe in die Spule passt. Offensichtlich verbiegt sie sich beim Einbringen in den Resonator. Die

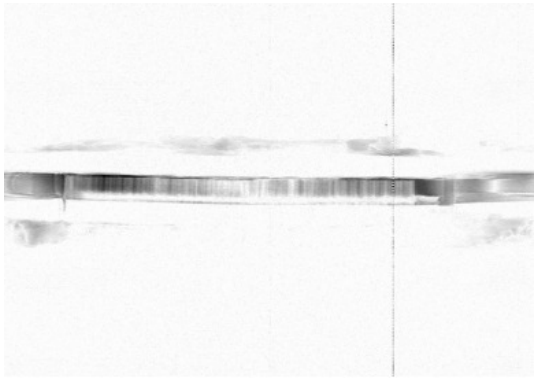


Abbildung 8.25: Spindichtebild der Probe von der Seite (Projektion). Der Bildbereich beträgt 2,5 x 1.85 cm^2, und die Auflösung liegt bei 24,5 x 36 μm^2. Es ist zu erkennen, dass die Probe nicht bis in die Tiefe von 1 mm durchentwickelt ist. Außerdem ist eine leichte Verbiegung der Probe zu erkennen.

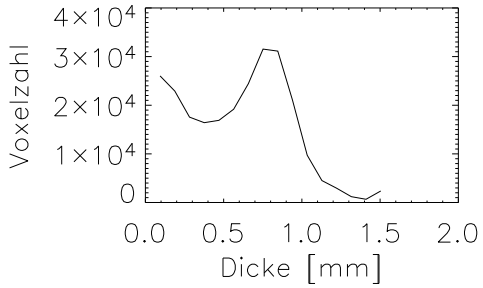


Abbildung 8.26: Verteilung der Tiefe der Poren. Die relativ schlechte Entwicklung wird darin deutlich, dass das Maximum im Tiefenbereich 0,56-0,66 mm liegt. Die Kurve wurde aus einer Messung mit einer Tiefenauflösung von Δy= 94 μm extrahiert.

nicht durchgehende Tiefenentwicklung und die Verbiegung der Probe treten auch bei fast allen anderen Proben dieses Größentyps auf.

Die Abbildungen 8.27 bis 8.29 zeigen drei Teilkarten, die mit unterschiedlichen Parametern gemessen wurden. Wie erwartet führt jeder Parametersatz zu einer sehr verschiedenen Karte. Das ausgeprägteste Muster an Flusskanälen ist bei der zweiten Karte zu erkennen. Abbildung 8.30 zeigt die Karte, die aus der Kombination der Teilkarten entstanden ist. Die in Abbildung 8.31 gezeigte Karte ist aus zwei Unterkarten zusammengesetzt. Sie wurde bei deutlich höheren Durchflussraten aufgenommen. Hier zeigen sich in einem anderen Teil der Probe Flusspfade. Es scheint, als wäre in diesem Bereich der Probe der Flusswiderstand erhöht, sodass Transport dort erst bei höheren Druckdifferenzen stattfindet. Der Grund für dieses Verhalten ist unklar, es können Entwicklungsfehler oder Verstopfungen vorliegen. In Abbildung 8.32 sind die Histogramme der Geschwindigkeiten aus den in den Abbildungen 8.30 und 8.31 gezeigten Karten dargestellt. Eine Kurvenanpassung erbrachte Werte für die Exponenten von -0,255 s/mm und -0,112 s/mm. Aufgrund der kleinen Anzahl an Datenpunkten sind diese Werte jedoch stark fehlerbehaftet.

Die Abbildungen 8.33 und 8.34 zeigen Geschwindigkeitskarten, die einer Messung an einer anderen Probe entstammen. Die Verkippung der Probe betrug 1,13 ° in der yz-Ebene und 0,5 ° in der xy-Ebene. In der yz-Ebene wies die Probe eine Verbiegung auf. Die gezeigten Geschwindigkeitskarten setzen sich aus je zwei Teilkarten zusammen. Bei dieser Messung wurde die angelegte Druckdifferenz zwischen 2,45 und 0,25 kPa variiert. Es wurden Daten bei sechs verschiedenen Druckdifferenzen aufgenommen. Bei einer Druckdifferenz von 2 kPa wurde das in Abbildung 8.33 gezeigte Netzwerk an Flusskanälen sichtbar. Wurde der Druck erhöht oder erniedrigt, verschwand das Netzwerk, ohne dass ein neues charakteristisches Netzwerk auftauchte. Die Vermutung, bei verschiedenen Druckdifferenzen Zugriff auf verschiedene Ausschnitte der

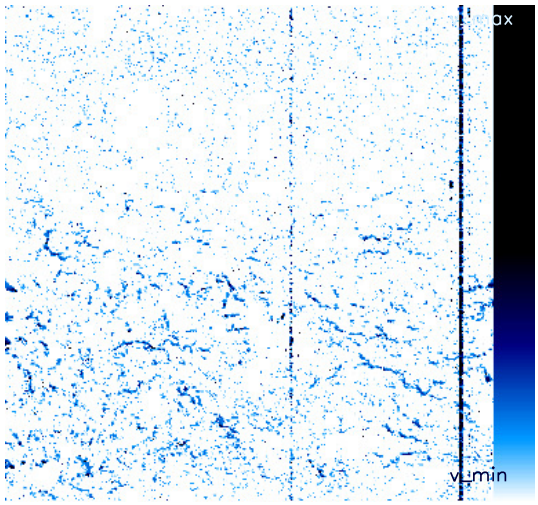


Abbildung 8.27: Erste Karte des Geschwindigkeitsbetrags einer Probe mit 60 μm als Gitterplatzgröße und einer Durchflussrate von ca. 147 ml/h. Der Bildbereich beträgt 1,8 x 1.8 cm^2, und die Auflösung liegt bei 24,5 x 36 μm^2. Der Bildbereich der Geschwindigkeit beträgt ± 9,8 mm/s mit einer Auflösung von 2,8 mm/s. Die maximal auftretende Geschwindigkeit beträgt 14,3 mm/s. Da es sich um den Betrag der Geschwindigkeit handelt, kann dieser größer sein als der Bildbereich der Messung einer Geschwindigkeitskomponente.

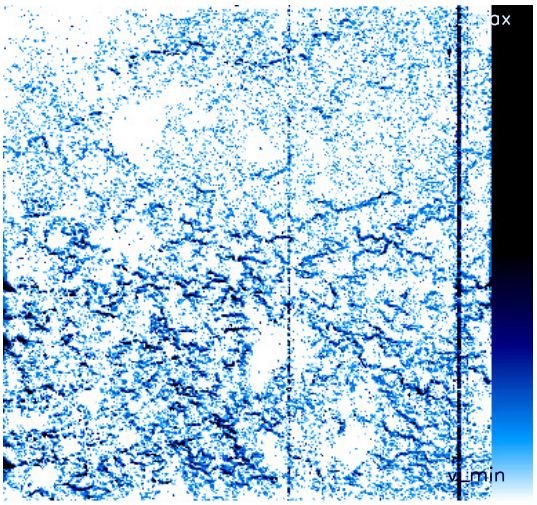


Abbildung 8.28: Zweite Karte des Geschwindigkeitsbetrags. Der Bildbereich der Geschwindigkeit beträgt ± 2,45 mm/s mit einer Auflösung von 07 mm/s.

Geschwindigkeitskarte zu bekommen, hat sich hier nicht bestätigt. Auffällig ist, dass auch hier das Netzwerk nur auf eine Probenhälfte beschränkt zu sein scheint.

Die Abbildung 8.35 zeigt eine Geschwindigkeitskarte, die einer weiteren Experimentserie entstammen. Die Verkippung der Probe betrug 0,25 ° in der xy-Ebene und war vernachlässigbar klein in der xz-Ebene. In der yz-Ebene wies die Probe eine Verbiegung auf. Die gezeigte Geschwindigkeitskarte setzt sich aus zwei Teilkarten zusammen. Bei dieser Messung wurde die angelegte Druckdifferenz zwischen 2,4 und 0,1 kPa variiert. Es wurden Daten bei sieben verschiedenen Druckdifferenzen aufgenommen. Bei einer Druckdifferenz von 1 kPa wurde das in Abbildung 8.35 gezeigte Netzwerk an Flusskanälen sichtbar. Wurde der Druck erhöht oder erniedrigt, verschwand das Netzwerk, ohne dass ein neues charakteristisches Netzwerk auftauchte. Die Karte weist starke Ähnlichkeit mit der Karte in Abbildung 8.33 auf. Diese ist zwar bei einer anderen Druckdifferenz gemessen, aber es ist nicht auszuschließen, dass der Flusswiderstand der Systeme unterschiedlich war und die Druckdifferenzen äquivalente Fließgeschwindigkeiten erzeugen. Die Ähnlichkeit der Abbildungen spricht für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Abbildung 8.36 zeigt das obere Drittel der Karte im Vergleich mit der simulierten Karte. Es sind deutliche

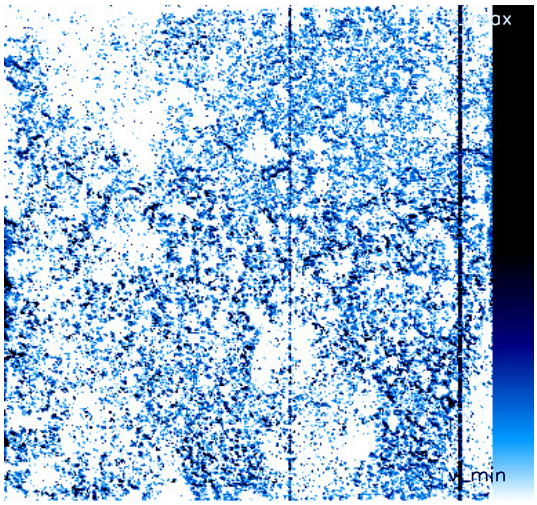


Abbildung 8.29: Dritte Karte des Geschwindigkeitsbetrags. Der Bildbereich der Geschwindigkeit beträgt ± 1,2 mm/s mit einer Auflösung von 0,35 mm/s.

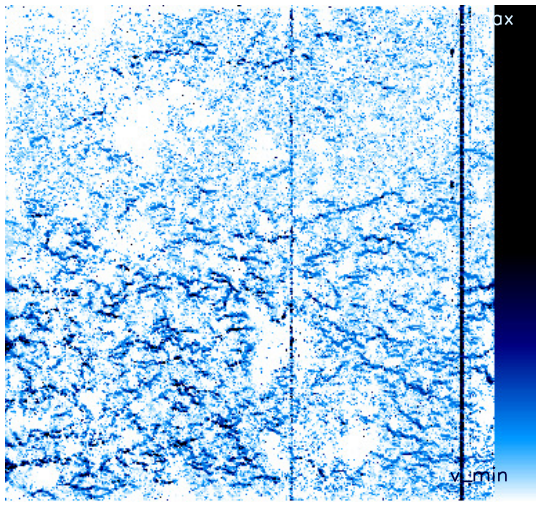


Abbildung 8.30: Karte des Geschwindigkeitsbetrags, aus den Karten 1-3 zusammengesetzt.

Übereinstimmungen zu erkennen, auch wenn einige Flusspfade in der experimentellen Karte nicht auftreten.

Die Geschwindigkeitskarte der letzten gemessenen Probe ist in Abbildung 8.37 gezeigt. Die Verkippung der Probe in der xy-Ebene war vernachlässigbar. In der yz-Ebene betrug sie 0,66°. Im Gegensatz zu den anderen Proben war diese Probe während der Messung nicht verbogen. Ein weiterer Unterschied zu den anderen Messungen besteht in der Tatsache, dass die geschwindigkeitskodierenden Gradienten nicht unmittelbar hintereinander geschaltet wurden. Hier sind die Flusspfade deutlich zu erkennen. Während der Messung ist allerdings oberhalb der Probe Luft in das System eingedrungen.

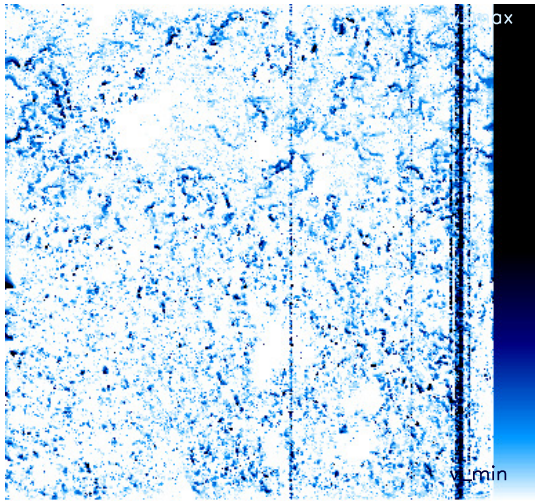


Abbildung 8.31: Karte des Geschwindigkeitsbetrags bei einer Durchflussrate von 760 ml/h. Diese Karte wurde aus zwei Teilkarten zusammengesetzt, deren Messparameter denen der Karten aus den Abbildungen 8.27 und 8.28 entsprechen.

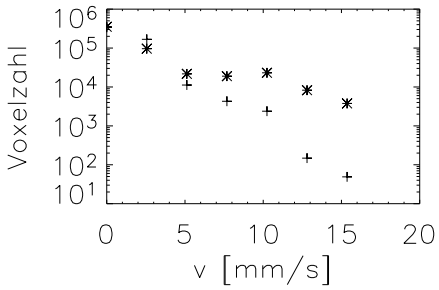


Abbildung 8.32: Histogramme der Geschwindigkeiten, die in den Karten auftreten. +: Karte aus Abbildung 8.30, *: Karte aus Abbildung 8.31

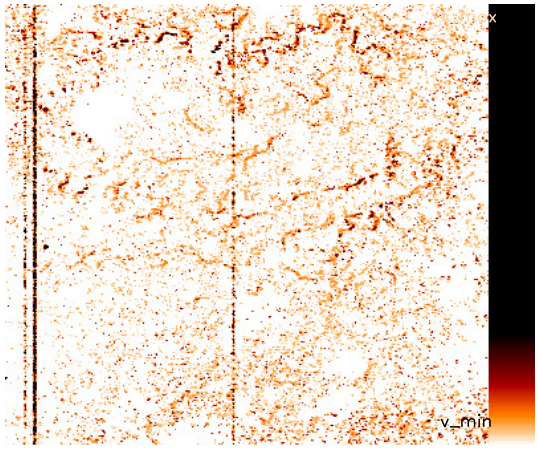


Abbildung 8.33: Karte des Geschwindigkeitsbetrags einer Probe mit 60 μm als Gitterplatzgröße. Die angelegte Druckdifferenz betrug ca. 2 kPa. Der Bildbereich beträgt 1,8 x 1.8 cm^2, und die Auflösung liegt bei 25 x 36 μm^2. Der Bildbereich der Geschwindigkeit beträgt $\pm$ 8,9 mm/s mit einer Auflösung von 2,8 mm/s (Karte 1) und 0,7 mm/s (Karte 2).

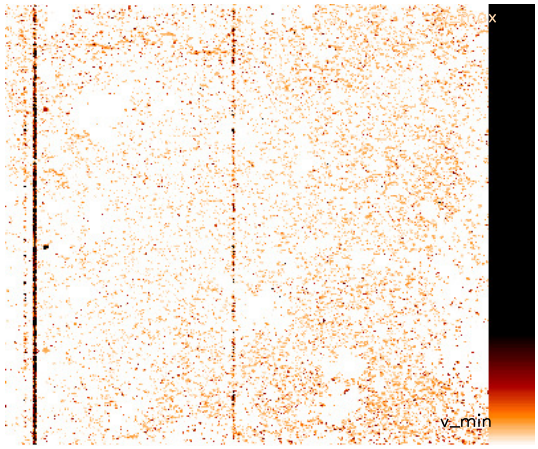


Abbildung 8.34: Karte des Geschwindigkeitsbetrags einer Probe mit 60 μm als Gitterplatzgröße. Die Parameter entsprechen denen der Abbildung 8.33, mit Ausnahme der Druckdifferenz, die ca. 0,5 kPa betrug.

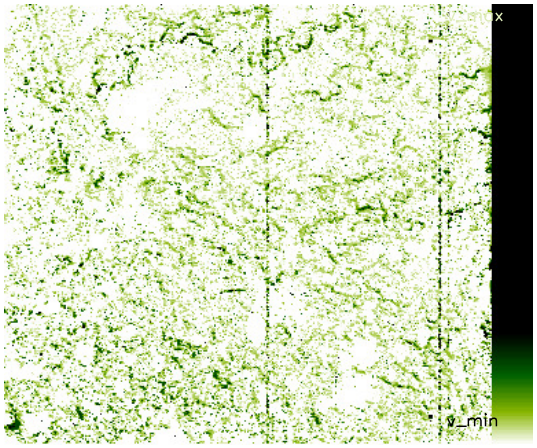


Abbildung 8.35: Karte des Geschwindigkeitsbetrags einer Probe mit 60 μm als Gitterplatzgröße. Die angelegte Druckdifferenz betrug ca. 1 kPa. Der Bildbereich beträgt 1,8 x 1.8 cm^2, und die Auflösung liegt bei 25 x 36 μm^2. Der Bildbereich der Geschwindigkeit beträgt ± 9,8 mm/s mit einer Auflösung von 2,8 mm/s (Karte 1) und 0,7 mm/s (Karte 2).

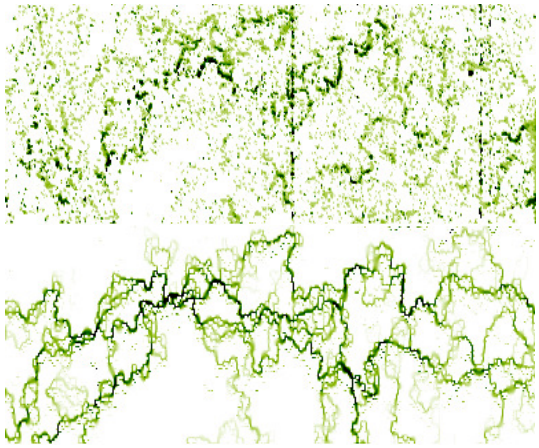


Abbildung 8.36: Obere Hälfte: Ausschnitt aus der Karte aus Abbildung 8.35. Untere Hälfte: Derselbe Ausschnitt aus der simulierten Karte. Am oberen Rand der Abbildungen ist ein verzweigter Flusspfad zu erkennen, der sich über die gesamte Probenlänge erstreckt und der in der experimentellen Karte detailreich aufgelöst ist.

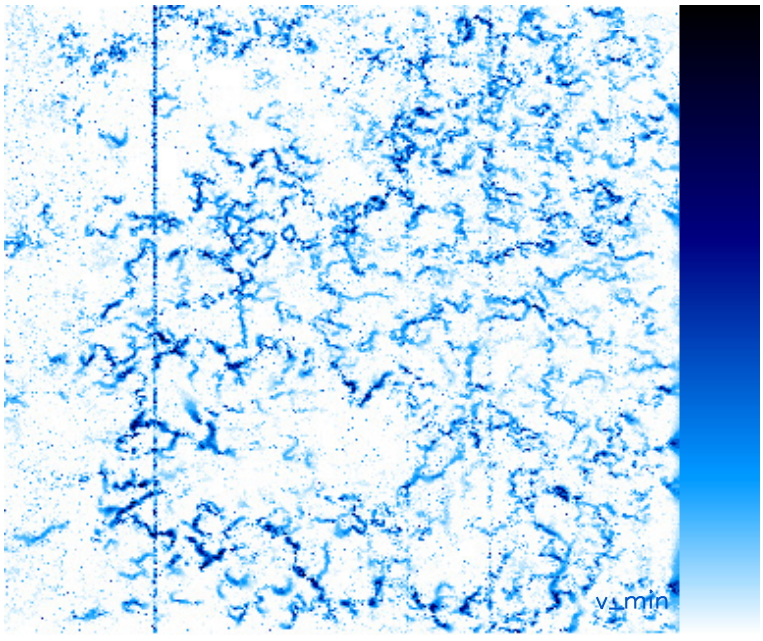


Abbildung 8.37: Karte des Geschwindigkeitsbetrags einer Probe mit 60 μm als Gitterplatzgröße. Der Bildbereich beträgt 1,8 x 1.8 cm^2, und die Auflösung liegt bei 40,3 x 36,7 μm^2. Der Bildbereich der Geschwindigkeit beträgt ± 9,9 mm/s mit einer Auflösung von 2,8 mm/s (Karte 1) bzw 0,72 mm/s (Karte 2).

Kapitel 9

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von mikrostrukturierten Perkolationsclustern und die Simulation und Messung von Geschwindigkeitskarten von druckgetriebenem Transport in diesen Clustern. Als Herstellungsmethode wurde die tiefe Röntgenlithographie gewählt. Diese Methode eignet sich hervorragend für die Fertigung von mikrostrukturierten Objekten mit hohem Aspektverhältnis. Im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes an der National Synchrotron Light Source (USA) wurden Perkolationscluster mit Gitterplatzgrößen von 50, 60 und 80 μm und einer Tiefe von 1 mm hergestellt. Die Gitterplatzgröße entspricht der kleinsten in dem jeweiligen Cluster auftretenden Struktur. Dabei stellte sich heraus, dass die Methode für komplex strukturierte Objekte mit den erwähnten Abmessungen ihre Grenzen erreicht. Es ist nicht auszuschließen, dass die gefertigten Proben intern durch sich lösende Stege oder löchrige Barrieren eine leicht abweichende Struktur aufweisen. Auch ist bei den kleineren Proben eine gleichmäßige Tiefenentwicklung nicht mehr gegeben. Weitere mögliche Abweichungen in Größe und Struktur und deren Ursachen wurden im Rahmen dieser Arbeit diskutiert, sind aber im Vergleich dazu vernachlässigbar.

Um den Flüssigkeitstransport durch den Cluster berechnen zu können, müssen die hydrodynamischen Gleichungssysteme aufgestellt werden. Einige wissenschaftliche Veröffentlichungen legen dar, dass bereits bei Kanaldurchmessern von einigen 10 μm durch das hohe Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis eine Abweichung der Flussprofile im Vergleich zu makroskopischen Proben auftreten kann. In anderen Veröffentlichungen wird hingegen kein abweichendes Verhalten zitiert. Die vorgeschlagenen Ursachen für mikrofluidische Effekte wurden in dieser Arbeit in ihrer Auswirkung auf das vorliegende Probensystem abgeschätzt. Anhand der Ergebnisse dieser Abschätzungen ist nicht mit mikrofluidischen Effekten zu rechnen. Als Grundgleichungen für den Transport wurden deshalb die Navier-Stokes Gleichung und die Kontinuitätsgleichung in ihrer traditionellen Form mit no-slip-Randbedingungen angesetzt. Die Lösung der Gleichungen erfolgte numerisch mit der Finite-Volumen-Software FLUENT. Da die Lösung auf einer zweidimensionalen Geometrie erfolgte, wurde zusätzlich der Fehler abgeschätzt, der beim Übergang auf eine quasi-zweidimensionale, also eine tiefe zweidimensionale Sruktur entsteht. Dieser liegt für 65% des Porenraums unter 20 %. Die Lösung kann folglich als Näherung auch den quasi-zweidimensionalen Fall repräsentieren.

Die Messung von Geschwindigkeitskarten mit bildgebenden Kernresonanzmethoden erwies sich als außerordentlich schwierig. Bei den gegebenen Abmessungen ist die Methode nahe ihrer Auflösungsgrenze. Das Vorhandensein von Fluss und die Kodierung desselben in der Pulssequenz führen zu zusätzlichen Verlusten an Kohärenz und damit an Signal. Zusätzlich tritt schon bei relativ niedrigen Fließgeschwindigkeiten eine Verfälschung der Messung durch die Tatsache auf, dass die Moleküle sich am Ende der Pulssequenz nicht mehr in dem Voxel aufhalten, in dem sie sich zu Anfang der Pulssequenz befanden. Liegt nur eine schmale Geschwindigkeitsverteilung in der Probe vor und ist diese bekannt, lassen sich die Pulsprogrammparameter für die Messung optimieren. Dies ist nicht möglich bei einer breiten Geschwindigkeitsverteilung, wie sie in Perkolationsclustern auftritt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Messprotokoll entwickelt, das mehrere mit verschiedenen Parametern gemessene Teilkarten kombiniert. Mit Hilfe dieser Methode konnten die Ergebnisse deutlich verbessert werden. Die in Kapitel 8 präsentierten experimentell erhaltenen Flusskarten sind die ersten Geschwindigkeitskarten niedrig-viskoser Flüssigkeiten überhaupt, die mit einer dermaßen feinen Ortsauflösung mit Kernresonanzmethoden gemessen worden sind. Aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten sind sie jedoch nur partiell auswertbar. Deshalb ist auch kein Vergleich zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und Ergebnissen, die für einen in seinen Abmessungen um einen Faktor zehn größeren Cluster gemessen wurden [KlemD], möglich. Aus den Messergebnissen konnte jedoch die Information gewonnen werden, dass nur ein schmaler Bereich an Druckdifferenzen existiert, bei dem in der Probe ein Netz an Transportpfaden sichtbar wird. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass Nebenarme des Flussnetzwerkes nicht genutzt werden, möglicherweise als Folge der kleinskaligen Dimensionierung. Weiterhin konnte die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bewiesen werden, was zumindest für die vorliegenden Probensysteme eine Widerlegung der These von Issa und Mansfield, die sich stochastisch ändernde Flusskanäle postuliert, bedeutet.

Zukünftige Experimenten könnten die Messung von nichtpolaren Flüssigkeiten oder nicht-Newtonischen Flüssigkeiten einschließen. Im Vergleich mit den Ergebnissen für das polare Wasser sollten bei hinreichender Auflösung der Karten Unterschiede in den Geschwindigkeitskarten auftreten. Weitere Zukunftsprojekte können auch die Messung unterschiedlicher Transportmechanismen wie Diffusion oder Elektrophorese sein.

Abkürzungsverzeichnis

BNL	Brookhaven National Laboratory
CAMD	Center for Advanced Microstructures and Devices
CFD	Computational Fluid Dynamics
EDL	Electrically Charged Doublelayer (elektrisch geladenen Doppelschicht)
EPI	Echo Planar Imaging
FEM	Finite Elemente Methode
FLASH	Fast Low-Angle Shot
FVM	Finite Volumen Methode
LDV	Laser Doppler Velocimetry
LIGA	Lithographie, Galvanoformung und Abformung
LSU	Louisiana State University
MEMS	Micro-Electro-Mechanical Systems
MeV	Megaelektronenvolt
MIBK	Methyl-Isobutyl-Keton
MRI	Magnetic Resonance Imaging (Magnetresonanzbildgebung)
NSLS	National Synchrotron Light Source
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernmagnetische Resonanz)
PIV	Particle Imaging Velocimetry
PMMA	Polymethyl-Methacrylat
μ-TAS	Micro Total Analysis Systems

Symbolverzeichnis

a	Gitterplatzgröße
a	Verhältnis von Breite zu Höhe
a	Fitparameter
a	Operator
$a_{0,i}$, i=x,y,z	Anfangsbeschleunigung
a^2	Varianz der Geschwindigkeit
b	Gitterkonstante
b	Breite
b	Sliplänge
b	Fitparameter
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
c_∞	Ionenkonzentration in großer Entfernung
d	Durchmesser, Dicke, Porenbreite
d_f	fraktale Dimension
$d_{f,R}$	fraktale Dimension des Rückgrads
d_E	euklidische Dimension
e	Elementarladung
e	Gesamtenergie pro Einheitsvolumen
e_i	innere Energie pro Einheitsvolumen
e_i, i=x,y,z	Einheitsvektoren
f	äußere Kräfte pro Einheitsvolumen
f	Darcy-Reibungsfaktor
f($\vec{r}$,v)	Verteilungsfunktion
g_k	Randbedingung auf Grenzfläche k
h	Höhe
$\hbar$	Drehimpulsquantum
k	Rauigkeitshöhe
k	Boltzmannkonstante
l	Länge, typische Dimension
$\frac{\Delta l}{l}$	relative Strukturverbreiterung
m	magnetische Quantenzahl
m	Masse
m_0	Ruhemasse
$\dot{m}$	Massenstrom
n	Dimensionalität

p	Wahrscheinlichkeit
p	Druck
p_0	Porosität
p_c	Perkolationsschwelle
$p(\vec{r} - \vec{r_0}, t)$	Wahrscheinlichkeitsdichte
$\vec{q}$	Wärmestromdichtevektor
r	Radius
s	Abstand zwischen Maske und Probe
t	Zeit
t_d	Zeitintervall zwischen zwei Messpunkten
u	Lösungsfunktion
$\hat{u}$	numerisch genäherte Lösungsfunktion
v_i, i=x,y,z	Geschwindigkeit
$v_{0,i}$, i=x,y,z	Anfangsgeschwindigkeit
$\bar{\vec{v}}$	mittlere Geschwindigkeit
w_j	Wichtungsfunktionen
x_l	Einlauflänge
x	räumliche Koordinate
y	räumliche Koordinate
z	räumliche Koordinate
z	Probendicke
Δ z	Schichtdicke

A	(Querschnitts)Fläche
B_0	(homogene) magnetische Flussdichte
B_1	magnetische Flussdichte des Hochfrequenzpulses
D	Diffusionskonstante
D_h	hydraulischer Durchmesser
E	Energie
E	elektrische Feldstärke
E_m	Energieeigenwert
F	Faraday Konstante
F_R	Reibungskraft
G_i, i=x,y,z	Gradient der Flussdichte
$\mathcal{H}$	Hamiltonoperator
I	Intensität
I	Drehimpulsquantenzahl
$\mathbf{K}$	Tensor der Permeabilität
$K_{\frac{5}{3}}$	modifizierte Besselfunktion
M_0	Anfangsmagnetisierung
M_i, i=x,y,z	Komponenten der Magnetisierung

N	Anzahl der Messkurven
N	Teilchendichte
N_{FT}	Anzahl der Punkte der Fouriertransformierten
N(d)	Verteilung der Porenbreiten
N(Re)	Verteilung der Reynoldszahlen
N(v)	Geschwindigkeitsverteilung
P	Leistung
P_∞	Perkolationswahrscheinlichkeit
Q	Güte einer Spule
R	(Kurven)Radius
R	Flusswiderstand
R	molare Gaskonstante
R	Residuum
Re	Reynoldszahl
S	Clustergröße
S	Signalamplitude
$\frac{S}{R}$	Signal zu Rausch Verhältnis
T	Temperatur
T	Dauer des Gradientenpulses
T_E	Echozeit
T_M	Dauer der Datennahme
T_P	Probentemperatur
T_S	Spulentemperatur
T_1	longitudinale Relaxationszeit
T_2	transversale Relaxationszeit
T_2^*	transversale Relaxationszeit inklusive Effekt von Feldinhomogenitäten
U	Umfang
U	Spannung
U_0	Amplitude der Spannung
V	Volumen
$\dot{V}$	Volumenstrom
V_P	Probenvolumen
V_S	Spulenvolumen
ΔV	Voxelvolumen
Z	Ladungszahl

α	Verkippungswinkel, Drehwinkel
$\vec{\alpha}$	Beschleunigung
β	Exponent der Perkolationsgesetze
γ	Exponent der Perkolationsgesetze
γ	relativistischer Faktor
γ	gyromagnetisches Verhältnis
δ	Zeitintervall in Diffusionssequenz
Δ	Zeitintervall in Diffusionssequenz
ϵ	Dielektrizitätskonstante
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum

ζ	Zeta-Potential
η	dynamische Viskosität
λ	Wellenlänge
λ_D	Debeye-Länge
μ	Absorptionskoeffizient
μ	magnetisches Moment
$\langle\mu\rangle$	Erwartungswert des magnetischen Moments
ν	Exponent der Perkolationsgesetze
ν_L	Larmorfrequenz
ν_{max}	maximale Frequenz
$\Delta\nu$	Bandbreite
ξ	Korrelationslänge
ρ	Dichte
τ	Schubspannung
τ	Zeitintervall zwischen zwei Gradientenpulsen
ϕ	Potential
ϕ	Phase
$\langle\phi^2(t)\rangle$	mittleres Quadrat der Phasenverschiebung
ϕ_i	Funktionenschar im Lösungsansatz
$\Delta\phi$	Phasenverschiebung
χ	Suszeptibilität
ψ	potentielle Energie
ψ	Lösungsansatz
ψ	Wellenfunktion
ω	Winkelgeschwindigkeit
ω_c	kritische Winkelgeschwindigkeit
ω_L	Winkelgeschwindigkeit im Resonanzfall
$\omega_{L,K}$	Winkelgeschwindigkeit einer Kernart K
$\Delta\omega$	Differenz der Winkelgeschwindigkeit
Ω	chemische Verschiebung
$\partial\Omega_K$	Grenzfläche
$\frac{d\dot{N}}{\frac{d\epsilon}{\epsilon}}$	spektrale Photonendichte

Literaturverzeichnis

[AcheD] S. Achenbach, F. J. Pantenburg, J. Mohr: *Optimierung der Prozeßbedingungen zur Herstellung von Mikrostrukturen durch ultratiefe Röntgenlithographie (UDXRL)*, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6576 (2000)

[Akhm97] E. Akhmatskaya, B. D. Todd, P. J. Daivis, D. J. Evans, K. E. Gubbins, L. A. Pozhar: J. Chem. Phys **106** (1997), 4684-95

[Alav03] M. Alava, C. F. Moukarzel: Phys. Rev. E **67** (2003), 056106

[Alme99] M. P. Almeida, J. S. Andrade Jr., V. Buldyrev, F. S. A. Cavalcante, H. E. Stanley, B. Suki: Phys. Rev. E **60** (1999), 5486-94

[Araú03] A. D. Araújo, A. A. Moreira, R. N. Costa Filho, J. S. Andrade Jr.: Phys. Rev E **67** (2003), 027102

[Ayon99] A. A. Ayón, R. Braff, C. C. Lin, H. H. Sawin, M. A. Schmidt: Journal of The Electrochemical Society **146** (1999), 339-349

[Ayon00] A. A. Ayón: Sensors **17** No. 8 (2000)

[Bala96] S. Balasubramanian, C. J. Mundy, M. L. Klein: J. Chem. Phys. **105** (1996), 11190-95

[Bart95] Š. Barta, P. Dieška: Physica A **215** (1995), 251-266

[Beck86] E. W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner, D. Münchmeyer: Microelectronic Eng. **4** (1986), 35-56

[Beck03] T. Becker, F. Mugele: Phys. Rev. Lett. **91** (2003), 166104

[Behr04] V. C. Behr, T. Weber, T. Neuberger, M. Vroemen, N. Weidner, U. Bogdahn, A. Haase, P. M. Jakob: MAGMA, accepted for publication in 2004/2005

[Berk97] B. Berkowitz, H. Scher: Phys. Rev. Lett. **79** (1997), 4038-41

[Berk98] B. Berkowitz, H. Scher: Phys. Rev. E **57** (1998), 5858-69

[Biro91] A. Birovljev, L. Furuberg, J. Feder, T. Jøssang, K. J. Måloy, A. Aharony: Phys. Rev. Lett. **67** (1991), 584-87

[BlumI] B. Blümich, W. Kuhn (Hrsg.): *Magnetic Resonance Microscopy*, VCH, Weinheim (1992)

[BlumII] B. Blümich: *NMR Imaging of Materials*, Oxford University Press, New York (2000)

[BlumIII] P. Blümler, B. Blümich, R. Botto, E. Fukushima (Hrsg.): *Spatially Resolved Magnetic Resonance*, Wiley-VCH, Weinheim (1998)

[Bona03] E. Bonaccurso, H.-J. Butt, V. S. J. Craig: Phys. Rev. Lett. **90** (2003), 144501

[Bory] M. Borys, V. Strunck, H. Müller, D. Dopheide: Conference Proceedings, 10th Int. Symposium on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics, 10-13. July, Lissabon

[Brit99] M. Britton, P. T. Callaghan: Eur. Phys. J. B **7** (1999), 237-49

[Bruk] *Microimaging: Technical Manual Version 001*, Bruker Biospin, Ettlingen

[Buha04] B. Buhai, A. Hakimov, I. Ardelean, R. Kimmich: J. Magn. Res. **168** (2004), 175-85

[BundI] A. Bunde, S. Havlin: *Fractals and Disordered Systems*, Springer-Verlag (1991)

[BundII] A. Bunde, S. Havlin: *Fractals in Science*, Springer-Verlag (1994)

[Calla87] P. T. Callaghan, C. D. Eccles: J. Magn. Res. **71** (1987), 426-45

[Calla88] P. T. Callaghan, C. D. Eccles: J. Magn. Res. **78** (1988), 9-22

[Calla90] P. T. Callaghan: J. Magn. Res. **87** (1990), 304-18

[Calla] P. T. Callaghan: *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, Oxford Science Publications (1991)

[Calla98] P. T. Callaghan, S. L. Codd: Mag. Reson. Imag. **16** (1998), 471-78

[CAMD] http://www.camd.lsu.edu

[Capu03] F. Capuani, D. Frenkel, C. P. Lowe: Phys. Rev. E **67** (2003), 056306

[Chav95] C. M. Chaves, B. Koiller: Physica A **218** (1995), 271-78

[Chei03] C. Cheikh, G. Koper: Phys. Rev. Lett. **91** (2003), 156102

[Chen92] H. Chen, S. Chen, W. H. Matthaeus: Phys. Rev. A **45** (1992), R5339-42

[Chen97] Z. Chen, T. E. Milner, D. Dave, J. S. Nelson: Optics Lett. **22** (1997), 64-67

[Ciob04] L. Ciobanu, C. H. Pennington: Solid State NMR **25** (2004), 138-41

[Choi03] C.-H. Choi, J. A. Westin, K. S. Breuer: Physics of Fluids **15** (2003), 2897-2902

[Cole98] M. E. Coles et al.: SPE Reservoir Evaluation & Engineering, August 1998, 288-296

[Cost99] U. M. S. Costa, J. S. Andrade Jr., H. A. Makse, H. E. Stanley: Physica A **266** (1999), 420-24

[Crai01] V. S. J. Craig, C. Neto, D. R. M. Williams: Phys. Rev. Lett. **87** (2001), 054504

[Deju96] R. J. Dejus, M. Sánchez del Río: Rev. Sci. Instrum. **67** (1996), 1-4

[Eccl86] C. D. Eccles, P. T. Callaghan: J. Magn. Res. **68** (1986), 393-398

[Eder97] I. Ederer, P. Raetsch, W. Schullerus, C. Tille, U. Zech: Sensors and Actuators A **62**, (1997), 752-755

[Erin64] A, C, Eringen, E. S. Suhubi: Int. Eng. Sci. **2** (1964) 189-203

[Fern91] J. F. Fernández, R. Rangel, J. Rivero: Phys. Rev. Lett. **21** (1991), 2958-61

[Fret92] V. Frette, J. Feder, T. Jøssang, P. Meakin: Phys. Rev. Lett. **68** (1992), 3164-67

[Fuku] E. Fukushima, S. B. W. Roeder: *Experimental Pulse NMR - a Nuts and Bolts Approach*, Addison-Wesley, London (1981)

[Fuku99] E. Fukushima: Annu. Rev. Fluid Mech. **31** (1999), 95-123

[GEHak] M. Gad-El-Hak: *The MEMS Handbook*, CRC Press (2001)

[Gall99] B. S. Gallardo, V. K. Gupta, F. D. Eagerton, L. I. Jong, V. S. Craig, R. R. Shah, N. L. Abbott: Science **283** (1999), 57-60

[Garn03] N. Garnier, R. O. Grigoriev, M. F. Schatz: Phys. Rev. Lett. **91** (2003), 054501

[Garz00] R. A. Garza-López, L. Naya, J. J. Kozak: J. Chem. Phys. **112** (2000), 9956-60

[Gass94] V. Gass, B. H. van der Schoot, S. Jeanneret, N. F. de Rooij: Sensors and Actuators A **43** (1994), 335-338

[Gau99] H. Gau, S. Herminghaus, P. Lenz, R. Lipowsky: Science **283** (1999), 46-49

[Geen91] H. Geen, R. Freeman: J. Magn. Res. **93** (1991), 93-141

[Gert] C. Gerthsen: *Physik*, Springer-Verlag Berlin, (1963)

[Glov94] P. M. Glover, R. W. Bowtell, G. D. Brown, P. Mansfield: Magn. Reson. Med. **31** (1994), 423-28

[Gowe00] M. C. Gower: Optics Express **7** (2000), 56-67

[Grav93] P. Gravesen, J. Branebjerg, O. Sødergård Jensen: J. Micromech. Microeng. **3** (1993), 168-82

[Grav94] S. Gravino, D. G. Cory: J. Magn. Res. B **104** (1994), 53-61

[Guil92] D. N. Guilfoyle, P. Mansfield, K. J. Packer: J. Magn. Reson. **97** (1992), 342-358

[Haas86] A. Haase, J. Frahm, D. Matthaei, W. Hänicke, K.-D. Merbold: J. Magn. Reson. **67** (1986), 258-66

[Hahn50] E. Hahn: Phys. Rev. **80** (1950), 580

[Hara99] Y. Hara, T. Odagaki: Physica A **266** (1999), 67-71

[Harl89] J. Harley, H. Bau: Proceedings IEEE MEMS (IEEE Cat. No. 89THO249-3) (1989)

[HeidD] M. Heidenreich: Dissertation, Universität Ulm (1999)

[Hohr00] V. Hohreiter, J.N. Chung, E. Cummings and T. Postlethwaite: Proceedings of United Engineering Foundation Conference on Heat Transfer and Transport Phenomena in Microsystems (October 2000), Banff, Alberta, Canada

[Isma00] R. F. Ismagilov, A. D. Stroock, P. J. A. Kenis, G. Whitesides: Applied Physics Letters **76** (2000), 2376-78

[Jack] J. D. Jackson: *Classical Electrodynamics*, John Wiley and Sons (1975)

[Jake00] S. C. Jakeway, A. J. de Mello, E. L. Russel: Fresenius J. Anal. Chem. **366** (2000), 525-539

[Jäsb00] A. Jäsberg, A. Koponen, M. Kataja, J. Timonen: Computer Physics Communications **129** (2000), 196-206

[Kada04] K. Kadau, T. C. Germann, N. G. Hadjiconstantinou, P. S. Lomdahl, G. Dimonte, B. L. Holian, B. J. Adler: Proc. Natl. Acad. Sci. **101** (2004), 5851

[Karg] J. Kärger, D. Michel: *Magnetic resonance of porous materials*, Wiley, Chichester (1999)

[Keny98] W. E. Kenyon, P. I. Day, C. Straley, J. F. Willemsen: SPIE Form. Eval. **3** (1998), 622

[Kimm] R. Kimmich: *NMR Tomographie, Diffusometry, Relaxometry*, Springer-Verlag (1997)

[Kimm01I] R. Kimmich, A. Klemm, M. Weber: Mag. Res. Imaging **19** (2001), 353-61

[Kimm01II] R. Kimmich, A. Klemm, M. Weber, J. D. Seymour: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **651** (2001), T2.7

[Klem97] A. Klemm, H.-P. Müller, R. Kimmich: Phys. Rev. E **55** (1997), 4413-22

[Klem99] A. Klemm, H.-P- Müller, R. Kimmich: Physica A **266** (1999), 242-46

[Klem01] A. Klemm, R. Kimmich, M. Weber: Phys. Rev. E **63** (2001), 041514

[Klem02] A. Klemm, R. Metzler, R. Kimmich: Phys. Rev. E **65** (2002), 021112

[KlemD] A. Klemm: Dissertation, Universität Ulm (2002)

[Koss04] E. Kossel, M. Weber, R. Kimmich: Solid State Nucl. Magn. Reson. **25** (2004), 28-34

[Koss05] E. Kossel, R. Kimmich: Mag. Res. Imaging **23**(2005), 397-400

[Laut73] P. C. Lauterbur: Nature **242** (1973), 190

[Lee99] Y. Lee, J. S. Andrade Jr., S. V. Buldyrev, N. V. Dokholyan, S. Havlin, P. R. King, G. Paul, H. E. Stanley: Phys. Rev. E **60** (1999), 3425-28

[Lee01] S.-C. Lee, K. Kim, J. Kim, S. Lee, J. H. Yi, S. W. Kim, K.-S. Ha, C. Cheong: J. Magn. Res. **150** (2001), 207-13

[Lége03] L. Léger: J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003), S19-S29

[Leu97] T.-Z. Leu, A.-M. Lanzillotto, M. Amabile, R. Wildes: Transducers **97** (1997), 149-150

[Li03] B. Li, D. Y. Kwok: Phys. Rev. Lett. **90** (2003), 124502

[Lich04] S. Lichter, A. Roxin, S. Mandre: Phys. Rev. Lett. **93** (2004), 086001

[Lópe03] E. López, S. V. Buldyrev, N. V. Dokholyan, L. Goldmakker, S. Havlin, P. R. King, H. E. Stanley: Phys. Rev E **67** (2003), 056314

[Lumm03] D. Lumma, A. Best, A. Gansen, F. Feuillebois, J. O. Rädler, O. I. Vinogradova: Phys. Rev. E **67** (2003), 056313

[Mada03] M. Madadi, M. Sahimi: Phys. Rev. E **67** (2003), 026309

[Mado] M. Madou: *Fundamentals of Microfabrication*, CRC Press (1997)

[Mala97] G. M. Mala, D. Li, J. D. Dale: Int. J. Heat Mass Transfer **40** (1997), 3079-88

[Måløø88] K. J. Måløy, J. Feder, F. Boger, T. Jøssang: Phys. Rev. Lett. **26** (1998), 2925-28

[Mans] P. Mansfield, P. G. Morris: *NMR Imaging in Biomedicine*, Academic Press, New York (1982)

[Mans94] P. Mansfield, B. Issa: Magn. Reson. Imaging **12** (1994), 275

[Mans96I] P. Mansfield, B. Issa: J. Magn. Res. A **122** (1996), 137-148

[Mans96II] P. Mansfield, B. Issa: J. Magn. Res. A **122** (1996), 149-156

[Mant03] M. D. Mantle, A. J. Sederman: Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy **43** (2003), 3-60

[Manz94] A. Manz, C. S. Effenhauser, N. Burggraf, D. J. Harrison, K. Seiler, K. Fluri: J. Micromech. Mircroeng. **4** (1994), 257-265

[Marg00] G. Margolin, B. Berkowitz: J. Phys. Chem. B **104** (2000), 3942-47

[Mart98] N. S. Martys, X. Shan, H. Chen: Phys. Rev. E **58** (1998), 6855-57

[Matt05] C. Mattea, R. Kimmich: Phys. Rev. Lett **94** (2005), 024502

[Metz99] R. Metzler, E. Barkai, J. Klafter: Physica A **266** (1999), 343-50

[Mich] D. Michel: *Grundlagen und Methoden der kernmagnetischen Resonanz*, Akademie-Verlag Berlin (1981)

[Morr] P. G. Morris: *Nuclear Magnetic Resonance Imaging in Medicine and Biology*, Clarendon Press, Oxford (1986)

[Müll95] H.-P. Müller, J. Weis, R. Kimmich: Phys. Rev. E **52** (1995), 5195

[Müll96] H.-P. Müller, R. Kimmich, J. Weis: Phys. Rev. E **54** (1996), 5278

[Müll97] H.-P. Müller, R. Kimmich, J. Weis: Magn. Reson. Imaging **14** (1997), 955-958

[MüllD] H.-P. Müller: Dissertation, Universität Ulm (1996)

[Nguy99] N. T. Nguyen, R. M. White: Sensors and Actuators **77** (1999), 229-236

[nsls] M. A. Corwin, S. N. Ehrlich, L. M. Miller (Eds.) *NSLS Activity Report 2001*, www.nsls.bnl.gov/facility/machine/ring-parameters/x-ray_12-01.pdf

[Pan00] L. S. Pan, G. R. Liu, B. C. Khoo, B. Song: J. Micromech. Microeng. **10** (2000), 21-27

[Papa98] I. Papautsky, J. Brazzle, T. A. Ameel, A. B. Frazier: Proceedings MEMS98 (Cat. No. 98CH36176) (1998) IEEE

[Papa99] I. Papautsky, B. K. Gale, S. Mohatny, T. A. Ameel, A. B. Frazier: Proc-SPIE Int. Soc. Opt. Eng **3877** (1999), 147-58

[Paul98] P. H. Paul, M. G. Garguilo, D. J. Rakestraw: Anal. Chem. **70** (1998), 2459-2467

[Pit00] R. Pit, H. Hervet, L. Léger: Phys. Rev. Lett. **85** (2000), 980-83

[Pono03] I. V. Ponomarev, A. E. Meyerovich: Phys. Rev. E **67** (2003), 026302

[Reye98] E. R. Reyes, M. O. Cáceres, P. A. Pury: Physica A **258** (1998), 1-4

[Reye99] L. I. Reyes, R. V. Parades, G. Gutiérrez: Physica A **274** (1999), 391-99

[Sahi] M. Sahimi: *Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock*, VCH Weinheim (1995)

[Scha] H.M. Schaedel: *Fluidische Bauelemente und Netzwerke*, Vieweg und Sohn, Braunschweig (1979)

[Scha99] R. B. M. Schasfoort, S. Schlautmann, J. Hendrikse, A. van den Berg: Science **286** (1999) 942-44

[Schl] H. Schlichting, K. Gersten: *Grenzschicht Theorie*, Springer-Verlag Heidelberg (1997)

[Sede04] A. J. Sederman, M. D. Mantle, C. Buckley, L. F. Gladden: J. Magn. Reson. **166** (2004), 182-89

[Seev66] D. O. Seevers: SPWLA Trans. Paper L (1966)

[Serv98] R. F. Service: Science **282** (1998), 399-401

[Shoj94] S. Shoji, M. Esashi: J. Micromech. Microeng. **4** (1994), 157-171

[Slic] C. P. Slichter: *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag (1990)

[Subr98] R. Subramanian, M. Lam, A. G. Webb: J. Magn. Reson. **133** (1998), 227-31

[Tayl53] G. I. Taylor: Proc. Roy. Soc. Lond. A **219** (1953), 186

[Teod97] T. V. Teodorovich: JETP **85** (1997), 173-78

[Tret02] D. C. Tretheway, X. Liu, C. D. Meinhart: http://in3.dem.ist.utl.pt/lxlaser2002/papers/paper_12_2.pdf (2002)

[Tuck] E.Tuckenbrodt: *Lehrbuch der angewandten Fluidmechanik*, Springer-Verlag (1988)

[Vino95] O. I. Vinogradova: Langmuir **11** (1995), 2213-20

[Vino99] O. I. Vinogradova: Int. J. Miner. Process. **56** (1999), 31-60

[Wang03] X.-H- Wang, E. Perlsman, S. Havlin: Phys. Rev. E Rapid Communications **67** (2003), 050101

[Wagn97] G. Wagner, P. Meakin, J. Feder, T. Jøssang: Phys. Rev. E **55** (1997), 1698-1703

[Webe01] M. Weber, A. Klemm, R. Kimmich: Phys. Rev. Lett. **86** (2001), 4302-05

[Webe02I] M. Weber, R. Kimmich: Phys. Rev. E **66** (2002), 026306

[Webe02II] M. Weber, R. Kimmich: Phys. Rev. E **66** (2002), 056301

[WebeD] M. Weber: Dissertation, Universität Ulm (2002)

[Wend] J. F. Wendt (Hrsg.): *Computational Fluid Dynamics*, Springer-Verlag (1992)

[Were98] S. T. Wereley, C. D. Meinhard, J. G. Santiago, R. J. Adrian: MEMS 1998 ASME 1998 **66** (1998), 453-459

[Were02] S. T. Wereley, L. Gui, C. D. Meinhart: AIAA Journal **40** (2002), 1047-1055

[Whit01] G. M. Whitesides, A. D. Stroock: Physics Today **54** (2001), 42

[Will78] W. O. Williams: Quaterly of Applied Mathematics (Oct. 1978), 255-67

[Will] Klaus Wille: *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*, B. G. Teuber (1996)

[Wong] Wong, P.-Z. (Hrsg.): *Methods in the physics of porous media*, Acad. Press, San Diego (1999)

[x27b] http://dexl.postech.ac.kr/BNL-X27B.html

[Zeng94] R. Zengerle, M. Richter: J. Micromech. Microeng. **4** (1994), 192-204

[Zhan02] Y. Zhang, R. M. Lowe, E. Harvey, P. Hannaford, A. Endo: Applied Surface Science **186** (2002), 345-351

[Zhao01] B. Zhao, J. S. Moore, D. J. Beebe: Science **291** (2001), 1023-26

[Zhu01] Y. Zhu, S. Granick: Phys. Rev. Lett. **87** (2001), 096104

[Zhu02] Y. Zhu, S. Granick: Phys. Rev. Lett. **88** (2002), 106102

Danksagung

Mein Dank für die Betreuung der Arbeit und die Bereitstellung der nötigen Infrastruktur und Mittel gilt Prof. Rainer Kimmich, der in seiner internationalen Arbeitsgruppe auch Leute aus so entlegenen Gegenden der Welt wie Norddeutschland freundlich und vorurteilsfrei aufnimmt.

Herrn Prof. Hartmut Jex danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Ein ganz großes DANKE geht an Hans Wiringer für technische Unterstützung, Software- und Hardware-Support sowie Neu-Ulmer Klatsch und Tratsch.

Ebenfalls großer Dank gebührt Ioan Ardelean für die Einführung in das NMR-Spektrometer und die lehrreiche Zusammenarbeit auf dem Gebiet der multiplen Echos. Michael Heidenreich danke ich für die Einführung in bildgebende Experimente und Markus Weber, Andreas Klemm und Bogdan Buhai für die Beantwortung diverser Fragen zur (Fluss-)Bildgebung und zur Benutzung von FLUENT.

Bei den Herren Knöller, Müller, Gross, Oerther und Zick von der Firma Bruker möchte ich mich für technischen und Software-Support sowie das eine oder andere Leihteil bedanken, bei Herrn Maußhardt (ebenfalls Bruker) für das Programm zum Entwirren des Submatrixformats.

Ein weiterer Dank geht an die mechanischen Werkstätten der Universität Ulm und der NSLS für die prompte und sorgfältige Bearbeitung von Aufträgen.

Der ehemaligen Experimental Systems Group an der NSLS danke ich für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Röntgenlithographie und die formlose Gewährung von insgesamt 4 Monaten Messzeit. Use of the National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory, was supported by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, under Contract No. DE-AC02-98CH10886. Der Dank gebührt besonders Eric Johnson und Peter Siddons, die für Fragen zur Methode immer ein offenes Ohr hatten, Michelle Ramotowski, die mich in den Messplatz X27b einwies, und Wolfgang Caliebe, der jede Menge technische, logistische und sonstige Unterstützung lieferte. Danke auch an Klaus Zürn von der Uni Ulm für die Diskussionen über Lithographietechniken im Allgemeinen und an Sven Achenbach vom Forschungszentrum Karlsruhe für die Diskussion über tiefe Röntgenlithographie.

Die ersten Informationen über Röntgenmasken bekam ich von John Warren (BNL). Die Maske selber wurde von Jost Göttert und Yohannes Desta am CAMD gefertigt. Danke für all die Diskussionen und den überdurchschnittlichen Einsatz für das

Projekt.

Danke an Sabine Hild und Frau Kienzle von der Uni Ulm für die AFM-Bilder.

Allen Mitgliedern der Sektion Kernresonanzspektroskopie sei gedankt für die angenehme Arbeitsatmosphäre, den einen oder anderen netten Plausch und die freundschaftlichen Beziehungen, die jetzt noch zu einigen Ehemaligen bestehen. Danke: Aidar, Alexei, Andi, Arnold, Attila, Bogdan, Carlos, Elmar, Esteban, Ernán, Farida, Fernando, Germán, Hans, Ioan, Jadwiga, Joe, Jorge, Karl-Heinz, Konstantin, Margarita, Markus K., Markus W., Nail, Ravinath, Sarah, Slava, Surjani, Tanja, Tobias und natürlich die unverzichtbaren Vorzimmerdamen Birgit und Brigitte! Nicht ausschließen will ich natürlich auch die beiden Siegfrieds, die eigentlich 'vor meiner Zeit' waren, aber immer mal wieder vorbeischauen.

Für die Aufnahme in der Snowbird-WG danke ich Kerstin Münnemann und Sofia Anferova. Danke auch an die AG Blümich für die Quasi-Adoption während dieser Zeit.

Auch abseits der Physik gibt es Menschen, manchmal sogar besonders nette. Für gelungene Freizeitgestaltung danke ich dem leider nicht mehr existenten Außerschwabenstammtisch und vor allem meinem Spielekreis in Ulm, besonders Lothar für die Mühe, die leider nicht so recht gefruchtet hat, Stefan als meinem 'Leidensgenossen', sowie Hartmut und Oliva, auch für die guten Konditionen.
Danke an meine Studienfreunde Jenny und Benno, Katja und Helge, Susanne und Jürgen, Malte, Sebastian und Niels. Schön, dass der Kontakt nicht abgerissen ist. Das Gleiche gilt für die (Ex-)Hasylaber Andreas F., Andreas S., Cecilia, Dima, Emma, Jo-chen, Thomas, Thorsten, Rachel und Eckehard, Rolf und ganz besonders Tina und Karsten, zwischen denen immer noch die Gerüchteküche brodelt und die mich über Familienzuwachs stets auf dem Laufenden halten. Danke auch an die Rostocker-Ferienkurs-Teilnehmer, die immer wieder von sich hören lassen.

Meinen Eltern und meinem Bruder Torben danke ich dafür, dass mir alle Möglichkeiten offen standen, für diverse Hilfestellungen, das alljährliche Booteziehen und das gute Essen zu Weihnachten.

Wolfgang verdanke ich mehr, als ich hier aufzählen könnte, ohne aus dieser Danksagung einen längeren Anhang zu machen.

Summary

The objective of this study was the fabrication of microstructured percolation clusters and the numerical simulation and experimental measurement of velocity maps on these clusters. Deep X-ray lithography was chosen as a fabrication method for the samples. This technique is especially suitable for the production of structures with high aspect ratios. Percolation clusters with lattice cell diameters of 50, 60 and 80 μm, respectively, and a depth of 1 mm, were fabricated at the National Synchrotron Light Source (USA). The site diameter corresponds to the smallest structure of the cluster. It turned out that for fabricating complexly patterned structures with suchlike dimensions, deep X-ray lithography was reaching its limits. It cannot be ruled out that the fabricated structures show deviations from the template: Small parts may have loosened or barriers may be permeable. For the smaller sizes, the development process could not ensure a homogeneous depth of the structures. Further possible deviations from size or structure have been discussed but are considered as negligible.

A set of hydrodynamic equations must be solved in order to calculate the liquid transport through the cluster. Some scientific publications state that microfluidic effects caused by high surface to volume ratios already appear at channel diameters of some tens of μm. Other publicized results show no evidence of such effects. The proposed causes for deviations in the flow profile of microscopic flows have been discussed in the scope of this work and were found to be negligible for the available samples. Therefore, numerical simulations of the flow pattern in the percolation cluster were calculated by solving the Navier-Stokes-equation and the continuity equation with the classical no-slip boundary condition. The simulations were performed on a two dimensional structure with the finite volume method software package FLUENT. To ensure the applicability of the solution to a quasi-two dimensional structure, which is a deep two dimensional structure, the error caused by the approximation was calculated. It was found that the error is less than 20 % for 65 % of the pore space. Therefore the numerical solution can be considered to be a sufficiently good approximation for the quasi-two dimensional case.

The measurement of velocity maps with spatially resolved NMR techniques turned out to be challenging. For the given sample dimensions, the method is close to its resolution limits. Additional pulse sequence elements for the encoding of flow velocities lead to additional loss of coherence and therefore to loss of signal. Furthermore, at this spatial resolution even relatively low flow velocities cause molecules to leave their designated voxel before the signal is read out. If only a narrow, well known

velocity distribution is present in the sample, the pulse program parameters can be optimized. This cannot be done for broad velocity distributions like the ones that are present within percolation clusters. In the scope of this thesis, a new protocol was developed which combines several submaps of flow velocities that are measured with different parameters. With the aid of this protocol, the quality of the results could significantly be increased. The experimentally obtained velocity maps, as shown in chapter 8, are still incomplete. Therefore they could not be compared to velocity maps measured in a similar cluster of ten times larger dimensions [KlemD]. Nevertheless, the results that are presented in this thesis are the first published velocity maps which were recorded using spatially resolved NMR techniques with a spatial resolution of the order of 25-50 μm.

Conclusions from this thesis are that a network of flow channels shows up only at a narrow range of applied pressure differences. This could indicate that narrow side arms of the network are not used for transport. Furthermore, the reproducibility of the results could be proved. This contradicts the theory of Issa and Mansfield that predicts stochastic changes of the flow network.

In future experiments, different transport mechanisms in the cluster, like electrophoresis or diffusion, could be measured. A comparison of the flow maps with maps of non-Newtonian or non-polar liquids would also be of interest.