



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2010 018 868.9**

(22) Anmeldetag: **30.04.2010**

(43) Offenlegungstag: **03.11.2011**

(51) Int Cl.: **G01R 33/30 (2006.01)**

G01R 33/34 (2006.01)

G01R 33/36 (2006.01)

(71) Anmelder:
**Karlsruher Institut für Technologie, 76131,
Karlsruhe, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 10 2005 039087 B3

(72) Erfinder:
Witter, Raiker, Dr., 76149, Karlsruhe, DE

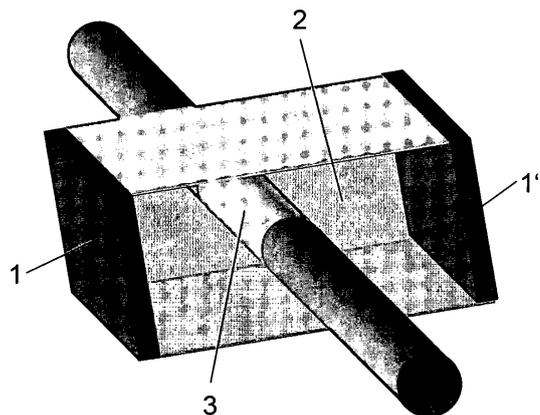
Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Resonanzeinheit für einen Probenkopf für Kernresonanzuntersuchungen und Probenkopf**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Resonanzeinheit für einen Probenkopf für Kernresonanzuntersuchungen, umfassend einen Kondensator, dessen Elektroden (1, 1') als Resonator für eine Harmonische eines von einer Spule erzeugten hochfrequenten elektromagnetischen Wechselfelds ausgelegt sind, der zumindest teilweise mit einem ersten Dielektrikum (2) gefüllt ist, dessen Dielektrizitätskonstante einen Wert von mindestens 1000 besitzt, und der im Bereich eines Knotens der Harmonischen der elektrischen Feldkomponente des elektromagnetischen Wechselfelds eine Ausparung (3) zur Aufnahme einer zu untersuchenden Probe aufweist.

Die erfindungsgemäße Resonanzeinheit verfügt über einen einfachen, leicht zu miniaturisierenden Aufbau, ist über einen weiten Frequenzbereich abstimmbar und weist am Probenort eine hohe Homogenität der magnetischen Feldkomponente auf, während die elektrische Feldkomponente am Probenort sehr gering ist, wodurch eine Erwärmung der Probe weitgehend vermieden wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Resonanzeinheit für einen Probenkopf für Kernresonanzuntersuchungen sowie einen Probenkopf, der eine derartige Resonanzeinheit umfasst.

[0002] Die Kernresonanz-Spektroskopie (nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR-Spektroskopie) basiert auf dem Nachweis von Wechselwirkungen zwischen Molekülen in einer zu untersuchenden Probe und diese beaufschlagende hochfrequente elektromagnetische Felder. Sie ermöglicht Aussagen über die elektronische Umgebung der Atome und ihrer Wechselwirkungen mit Nachbaratomen und dient somit der Charakterisierung der Struktur und Dynamik von Molekülen.

[0003] Die in der NMR eingesetzten hochfrequenten elektromagnetischen Felder werden üblicherweise mittels stromdurchflossenen Spulen erzeugt. Diese besitzen sowohl magnetische als auch elektrische Feldkomponenten, wobei letztere im Allgemeinen zu einer unerwünschten Ohmschen Erwärmung der Probe führen. Insbesondere bei wässrigen Proben, die biologische Substanzen enthalten, führen die elektrischen Feldkomponenten zu einer Veränderung oder Zerstörung des Materials. Daher existieren seit langem verschiedene Ansätze zur Verringerung der Größe der elektrischen Feldkomponente am Ort der Probe.

[0004] Eine Maßnahme, die Höhe des elektrischen Felds am Probenort zu verringern, ist eine Abschirmung durch geeignete Materialien. Nachteilig hieran ist der Platzbedarf für die hierfür benötigten Abschirmkomponenten wie z. B. Kupferfolien, Silberbleche oder goldbedampfte Scheiben.

[0005] Aus D. Kajfez und P. Guillon, Dielectric Resonators, Seite 16–42, Artech House, 1984, ist es bekannt, die Komponenten des elektrischen Felds am Probenort durch den Einsatz eines dielektrischen Resonators zu verringern. Da die Resonanzfrequenz jedoch von der Geometrie und den Dimensionen des Resonators abhängt, lässt sich ein derartiger dielektrischer Resonator jedoch nicht auf eine beliebige Frequenz abstimmen. Ein weiteres Beispiel hierfür liefert die DE 10 2005 039 987 B3, die einen Probenkopf für Kernresonanzmessungen mit einem kompakten Probenhalter, der einen Stator und einen zur Aufnahme der Probe vorgesehenen Rotor umfasst, offenbart, wobei der Stator als dielektrischer Resonator ausgebildet ist.

[0006] Die US 4,446,429 A beschreibt einen so genannten Loop-Gap-Resonator, der eine elektrisch leitfähige Schleife (loop), die eine zentrale Achse umgibt, umfasst, wobei die Schleife eine Vielzahl von Schlitzen (gaps) aufweist, die die Schleife in eine

Vielzahl von Segmenten unterteilen. Somit bildet sich ein Resonator aus, worin die Schleife das induktive Element und die Schlitze das kapazitive Element darstellen, die zusammen die Resonanzfrequenz bestimmen. Sind die Schlitze symmetrisch um die zentrale Achse angeordnet, ist es möglich, hierdurch die Komponenten des elektrischen Felds zu verringern.

[0007] In der US 5,539,315 A wird der Betrag des äußeren elektrischen Felds dadurch verringert, dass eine innere Spule, die einen Loop-Gap-Resonator mit nur einer Schleife und einem Schlitz ausbildet, durch eine äußere Spule mit mehreren Windungen umgeben ist. Die innere Spule schirmt das elektrische Feld der äußeren Spule zum Zentrum, an dem sich die Probe befindet, hin ab.

[0008] Aus B. Dillmann, R. Elbayed, H. Zeiger, M. C. Weingertner, M. Piotta, F. Engelke, J. Mag. Res. 187, S. 10–18, 2007, ist es bekannt, die Komponenten des elektrischen Felds durch den Einsatz von zwei spiralen Spulen, die um einen Loop-Gap-Resonator angeordnet sind, weiter zu verringern.

[0009] In P. L. Gor'kov, E. Y. Chekmenev, C. Li, M. Cotten, J. J. Buffy, N. N. Traaseth, G. Veglia und William W. Brey, Using low-E resonators to reduce RF heating in biological samples for static solid-state NMR up to 900 MHz, J. Mag. Res. 185, S. 77–93, 2007, werden die Komponenten des elektrischen Felds durch den Einsatz eines so genannten Low-E Resonators verringert, wozu besonders ausgestaltete Spulen mit separaten Resonatoren für verschiedene Frequenzen eingesetzt werden. Ein Aufheizen der Probe wird durch einen Loop-Gap Resonator verringert, der ein homogenes Magnetfeld mit geringen elektrischen Feldkomponenten erzeugt. Innerhalb des Loop-Gap Resonators ist eine an die geometrische Form der Probe angepasste Spule mit einer Vielzahl von Windungen als Nachweisspule eingebracht. Nachteilig hieran sind die fehlende Möglichkeit zur Miniaturisierung sowie die Beschränkung auf einen abgegrenzten Frequenzbereich.

[0010] Ausgehend hiervon ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Resonanzeinheit für einen Probenkopf für Kernresonanzuntersuchungen sowie einen Probenkopf, der eine derartige Resonanzeinheit umfasst, vorzuschlagen, die die genannten Nachteile und Einschränkungen nicht aufweisen.

[0011] Insbesondere soll eine Resonanzeinheit für einen Probenkopf für Kernresonanzuntersuchungen bereitgestellt werden, die über einen einfachen, leicht zu miniaturisierenden Aufbau verfügt, die über einen möglichst weiten Frequenzbereich abstimmbare ist und die sich durch eine hohe Homogenität der magnetischen Feldkomponente bei gleichzeitigem Minimum der elektrischen Feldkomponente am Probenort auszeichnet.

[0012] Diese Aufgabe wird mit Blick auf die Resonanzeinheit durch die Merkmale des Anspruchs 1 und mit Blick auf den Probenkopf durch die Merkmale des Anspruchs 6 gelöst. Die Unteransprüche beschreiben vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung.

[0013] Die Resonanzeinheit, die für den Einsatz in einem Probenkopf, der für Kernresonanzuntersuchungen geeignet ist, vorgesehen ist, enthält einen Kondensator, dessen Elektroden als Resonator für eine Harmonische eines von einer Spule erzeugten hochfrequenten elektromagnetischen Wechselfelds ausgelegt sind. Unter einer Harmonischen wird hierbei ein ganzzahliges Vielfaches einer Grundfrequenz verstanden. Auf die genaue Form der Geometrie des Kondensators kommt es hierbei nicht an, solange gewährleistet ist, dass die Elektroden einen geeigneten Resonanzraum ausbilden. Vorzugsweise sind daher die Elektroden als ebene oder gewickelte Platten ausgebildet.

[0014] Erfindungsgemäß ist der Kondensator im Bereich zwischen den ihn begrenzenden beiden Elektroden zumindest teilweise mit einem ersten Dielektrikum gefüllt, dessen Dielektrizitätskonstante einen Wert im Bereich 100 bis 10000 aufweist. Weiterhin befindet sich im Bereich eines Knotens der im Resonator ausgebildeten Harmonischen der elektrischen Feldkomponente des Wechselfelds eine Aussparung, die sich zur Aufnahme einer zu untersuchenden Probe eignet. Bevorzugt ist hierbei die Aussparung in der Mitte zwischen den beiden Elektroden eingebracht, wo die 1. Harmonische der elektrischen Feldkomponente einen Knoten, d. h. ein Minimum, besitzt.

[0015] Vorzugsweise wird ein erstes Dielektrikum eingesetzt, das Bariumtitanat (BaTiO_3), kurz BTO, das eine Dielektrizitätskonstante im Bereich von 1250 bis 10000 besitzt, oder Blei-Zirkonat-Titanat ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$), kurz PZT, enthält.

[0016] In einer bevorzugten Ausgestaltung wird der Raum im Kondensator zwischen den Elektroden, der nicht mit dem ersten Dielektrikum gefüllt ist, ganz oder teilweise mit einem zweiten Dielektrikum gefüllt, dessen Dielektrizitätskonstante einen Wert von mindestens 100 und von höchstens 10000 besitzt.

[0017] In einer besonderen Ausgestaltung wird der zwischen den Elektroden schließlich ggf. verbleibende Raum im Kondensator zumindest teilweise mit einem dritten Dielektrikum gefüllt, dessen Dielektrizitätskonstante einen Wert von 100, bevorzugt von 10, nicht übersteigt. Hierfür eignen sich insbesondere Vakuum oder Umgebungsluft, die vorzugsweise durch stetigen Austausch zusätzlich zur Kühlung der Probe eingesetzt werden.

[0018] Die erfindungsgemäße Resonanzeinheit lässt sich in erster Linie in einem Probenkopf verwenden, der für Kernresonanzuntersuchungen geeignet ist. Zur Abstimmung der Resonanzeinheit dienen vorzugsweise drei entsprechend dimensionierte abstimmbare Kapazitäten und ggf. eine abstimmbare Induktivität.

[0019] Die erfindungsgemäße Resonanzeinheit für einen Probenkopf für den Einsatz bei Kernresonanzuntersuchungen verfügt über einen einfachen, leicht zu miniaturisierenden Aufbau, ist über einen weiten Frequenzbereich abstimmbare und weist am Probenort eine hohe Homogenität der magnetischen Feldkomponente auf, während die elektrische Feldkomponente am Probenort sehr gering ist, wodurch eine Erwärmung der Probe weitgehend vermieden wird.

[0020] Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels und den Figuren näher erläutert. Hierbei zeigen:

[0021] [Fig. 1a](#)) Erfindungsgemäße Resonanzeinheit für einen Probenkopf für Kernresonanzuntersuchungen und b) Ersatzschaltbild;

[0022] [Fig. 2a](#)) erfindungsgemäße Resonanzeinheit mit zwei dielektrischen Schichten und b) Ersatzschaltbild;

[0023] [Fig. 3a](#)) Stärke des magnetischen Felds und b) Stärke des elektrischen Felds über die Resonanzeinheit;

[0024] [Fig. 4](#) Gütegraphik (S_{11} -Parameter) einer Resonanzeinheit (Simulation) a) ohne Spule b) mit rechts und links je einer Spule mit einer Induktivität von 45 nH.

[0025] [Fig. 1a](#)) zeigt schematisch ein Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Resonanzeinheit zum Einsatz in einem Probenkopf, der für Kernresonanzuntersuchungen entsprechend ausgestattet ist. Zwei plattenförmig ausgestaltete Elektroden **1**, **1'** bilden einen Kondensator, der von einer Spule mit mehreren Wicklungen umgeben ist. Der Raum zwischen den beiden Elektroden **1**, **1'** ist weitgehend mit einem ersten Dielektrikum **2** gefüllt, wofür Bariumtitanat (BTO), dessen Dielektrizitätskonstante im Bereich von 1250 bis 10000 liegt, ausgewählt wurde.

[0026] Der von den beiden Elektroden **1**, **1'** gebildete Kondensator dient gleichzeitig als Resonator zur Verstärkung der ersten Harmonischen des hochfrequenten elektromagnetischen Wechselfelds, das von einem Wechselstrom erzeugt wird, der an die Spule angelegt ist. Das so erzeugte hochfrequente elektromagnetische Wechselfeld bildet sowohl räumlich als auch zeitlich veränderliche magnetische und elektrische Feldkomponenten aus. Während für Kernreso-

nanzuntersuchungen möglichst hohe und homogene magnetischen Feldkomponenten erwünscht sind, bewirken die elektrischen Feldkomponenten eine unerwünschte Ohmsche Erwärmung der Probe. Daher ist hier zwischen den beiden Elektroden **1**, **1'** im Bereich des Knotens der ersten Harmonischen der elektrischen Komponente des elektromagnetischen Wechselfelds eine Aussparung **3**, die nicht mit dem Dielektrikum **2** gefüllt ist, zur Aufnahme einer zu untersuchenden Probe vorgesehen.

[0027] In **Fig. 1b)** ist schematisch ein Ersatzschaltbild einer Resonanzeinheit dargestellt, worin der Resonator aus **Fig. 1a)** eingebaut ist. Die erfindungsgemäße Resonanzeinheit besitzt hierbei sowohl eine kapazitive Komponente C_0 als auch eine abstimmbare induktive Komponente L . Die Abstimmung erfolgt, wie in der Kernspinresonanz üblich, über die drei abstimmbaren Kapazitäten C_1 , C_2 bzw. C_3 bzw. die abstimmbare induktive Komponente L .

[0028] **Fig. 2a)** zeigt schematisch ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Resonanzeinheit. Auch hier bilden zwei plattenförmig ausgestalteten Elektroden **1**, **1'** mit einer Fläche von jeweils $12,4 \text{ mm} \times 2,5 \text{ mm}$ und einem Abstand von 2 mm einen Kondensator, der von einer Spule mit mehreren Wicklungen umgeben ist, die bei Wechselstromdurchfluss ein elektromagnetisches Wechselfeld erzeugt. Ebenso ist im Bereich des Knotens der ersten Harmonischen der elektrischen Komponente des Wechselfelds zwischen den beiden Elektroden **1**, **1'** eine Aussparung **3** zur Aufnahme der zu untersuchenden Probe vorgesehen. Um die Aussparung **3** befindet sich hier ein drittes Dielektrikum **5** mit einer Dielektrizitätskonstante von $2,08$. Hieran angrenzend ist zwischen den Elektroden **1**, **1'** jeweils ein zweites Dielektrikum **4**, **4'** vorhanden, dessen Dielektrizitätskonstante einen Wert von 1000 aufweist. Der verbleibende Raum zwischen den Elektroden **1**, **1'** ist dann mit dem ersten Dielektrikum **2**, **2'** mit einer Dielektrizitätskonstante von 850 gefüllt.

[0029] In **Fig. 2b)** ist schematisch ein Ersatzschaltbild einer Resonanzeinheit dargestellt, worin der Resonator aus **Fig. 2a)** eingebaut ist. Die erfindungsgemäße Resonanzeinheit besitzt auch hier sowohl eine kapazitive Komponente als auch eine induktive Komponente. Die Abstimmung erfolgt, wie in der NMR üblich, auch hier über drei abstimmbare Kapazitäten, wofür Kondensatoren mit der Kapazität 5 pF (C_1), $0,1 \text{ pF}$ (C_2) bzw. 1 pF (C_3) eingesetzt wurden.

[0030] Wie **Fig. 3a)** zeigt, besitzt die erfindungsgemäße Resonanzeinheit am vorgesehenen Probenort im Bereich der Aussparung **3** ein Maximum der magnetischen Feldkomponente des elektromagnetischen Wechselfelds, das außerdem eine ausreichende Homogenität für Kernresonanzuntersuchungen aufweist. **Fig. 3a)** zeigt den Verlauf des Abso-

lutwerts der magnetischen Feldkomponente in A/m durch einen Querschnitt durch eine Resonanzeinheit gemäß **Fig. 2a)**.

[0031] Wie in **Fig. 3b)** dargestellt, besitzt die erfindungsgemäße Resonanzeinheit am vorgesehenen Probenort im Bereich der Aussparung **3** demgegenüber ein Minimum der elektrischen Feldkomponente des elektromagnetischen Wechselfelds. **Fig. 3b)** zeigt den Verlauf des Absolutwerts der elektrischen Feldkomponente in V/m durch einen Querschnitt durch eine Resonanzeinheit gemäß **Fig. 2a)**. Auf diese Weise wird die Ohmsche Erwärmung am Probenort minimiert.

[0032] In **Fig. 4** sind Simulationen der Gütegraphik (S_{11} -Parameter) der Resonanzeinheit gemäß **Fig. 2a)** dargestellt. Unter Berücksichtigung der hierfür gewählten Parameter ergibt sich eine Resonanz der Resonanzeinheit in einer für die NMR-Spektroskopie geeigneten Form gemäß **Fig. 4a)** ohne Spulen bei ca. 590 MHz bzw. gemäß **Fig. 4b)** mit jeweils einer rechts und links an der Resonanzeinheit angeordneten Spule **10**, **15** mit Anschlüssen **11**, **12**, **13**, **14** und einer Induktivität von jeweils 45 nH bei ca. 600 MHz . Hieraus ist ersichtlich, dass der Einsatz von Spulen die Resonanzfrequenz beeinflusst. Folglich lässt sich durch einen Einsatz von abstimmbaren Spulen geeigneter Induktivität auf einfache Weise eine Resonanzeinheit, die über einen weiten Frequenzbereich abstimmbare ist, aufbauen.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 102005039987 B3 [0005]
- US 4446429 A [0006]
- US 5539315 A [0007]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- D. Kajfez und P. Guillon, Dielectric Resonators, Seite 16–42, Artech House, 1984 [0005]
- B. Dillmann, R. Elbayed, H. Zeiger, M. C. Weingertner, M. Piotta, F. Engelke, J. Mag. Res. 187, S. 10–18, 2007 [0008]
- P. L. Gor'kov, E. Y. Chekmenev, C. Li, M. Cotten, J. J. Buffy, N. N. Traaseth, G. Veglia und William W. Brey, Using low-E resonators to reduce RF heating in biological samples for static solid-state NMR up to 900 MHz, J. Mag. Res. 185, S. 77–93, 2007 [0009]

Patentansprüche

1. Resonanzeinheit für einen Probenkopf für Kernresonanzuntersuchungen, umfassend einen Kondensator, dessen Elektroden (1, 1') als Resonator für eine Harmonische eines von einer Spule erzeugten hochfrequenten elektromagnetischen Wechselfelds ausgelegt sind, der zumindest teilweise mit einem ersten Dielektrikum (2) gefüllt ist, dessen Dielektrizitätskonstante einen Wert von 100 bis 10 000 besitzt, und der im Bereich eines Knotens der Harmonischen der elektrischen Feldkomponente des elektromagnetischen Wechselfelds eine Aussparung (3) zur Aufnahme einer zu untersuchenden Probe aufweist.

2. Resonanzeinheit nach Anspruch 1 mit einem Ferroelektrikum als erstes Dielektrikum (2).

3. Resonanzeinheit nach Anspruch 2 mit Bariumtitanat oder Blei-Zirkonat-Titanat als Ferroelektrikum.

4. Resonanzeinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Kondensator zwischen den Elektroden (1, 1') weiterhin zumindest teilweise mit einem zweiten Dielektrikum (4, 4') gefüllt ist, dessen Dielektrizitätskonstante einen Wert von mindestens 100 und von höchstens 10 000 besitzt.

5. Resonanzeinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der zwischen den Elektroden (1, 1') verbleibende Raum im Kondensator zumindest teilweise mit einem dritten Dielektrikum (5) gefüllt ist, dessen Dielektrizitätskonstante einen Wert von 100 nicht übersteigt.

6. Probenkopf für Kernresonanzuntersuchungen, umfassend eine Resonanzeinheit gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1b

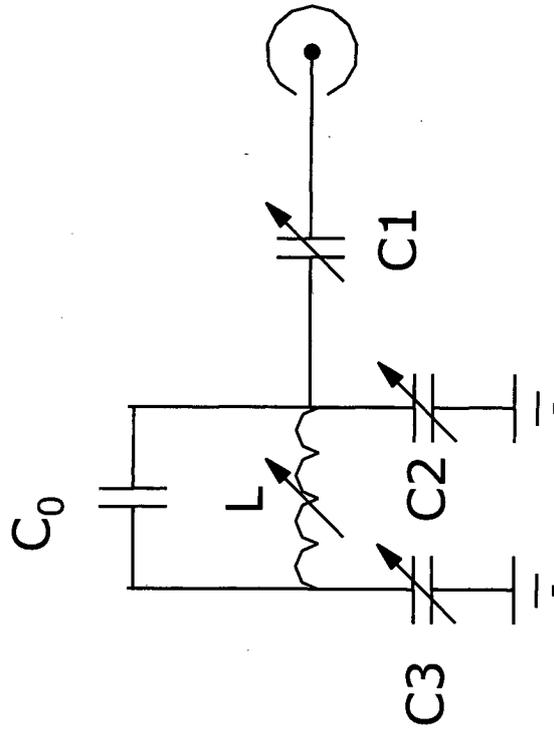
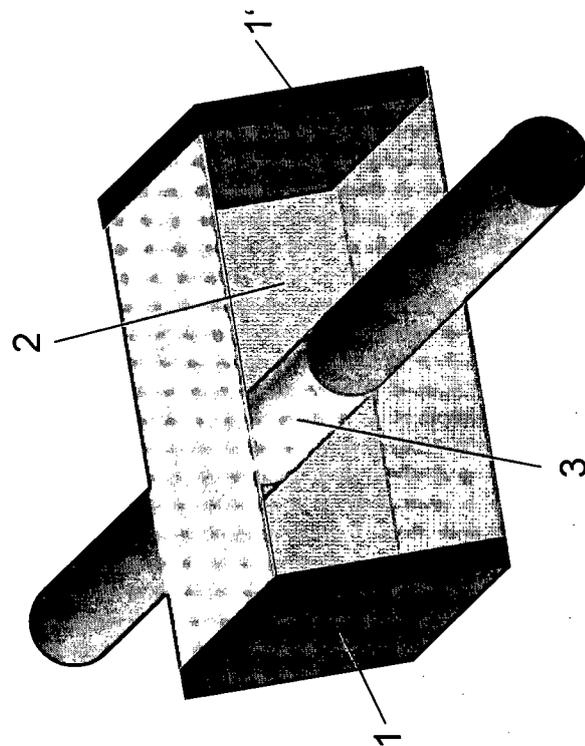


Fig. 1a



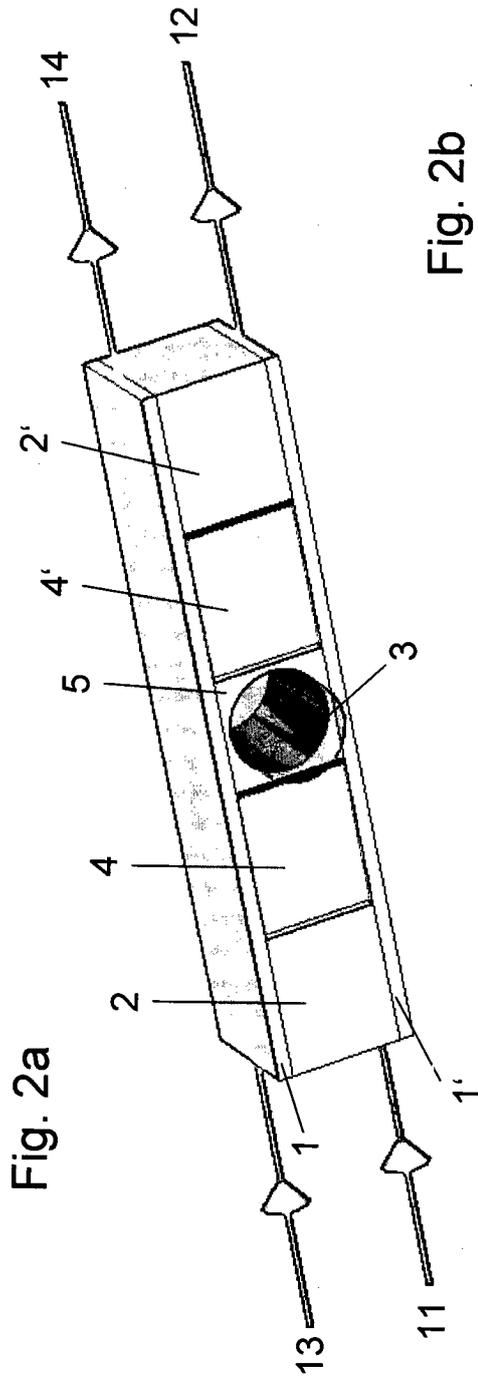
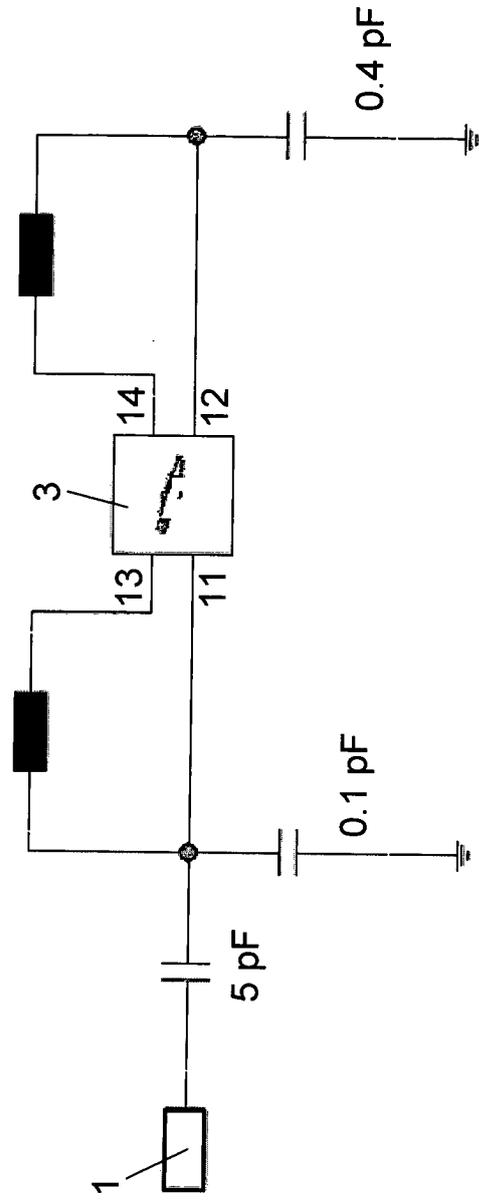


Fig. 2b



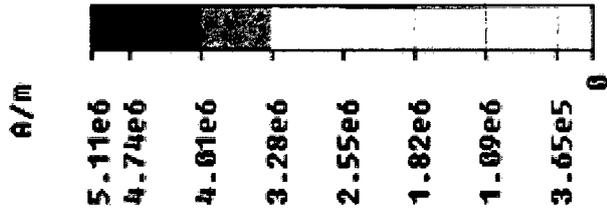
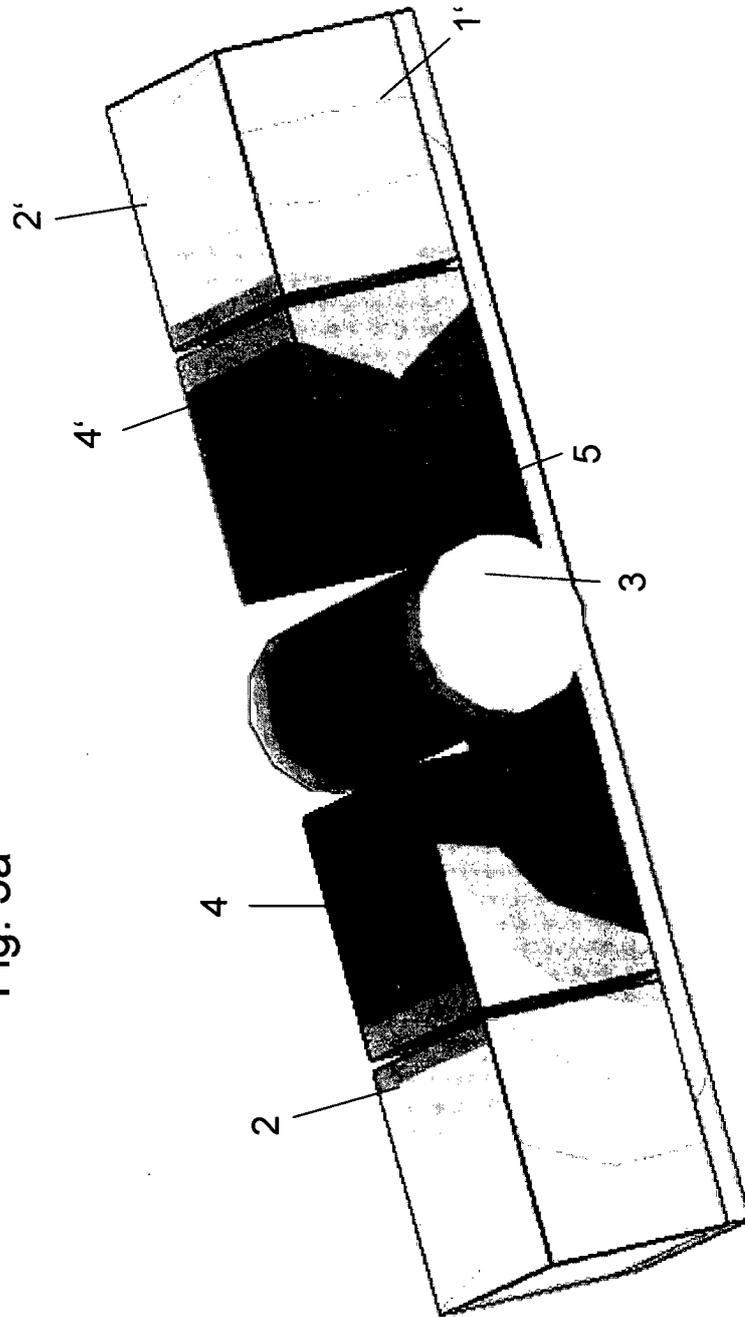


Fig. 3a



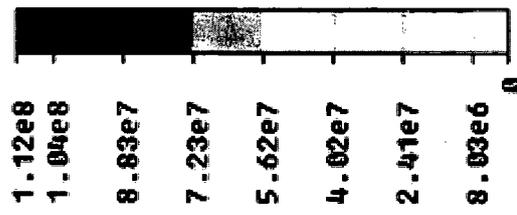


Fig. 3 b

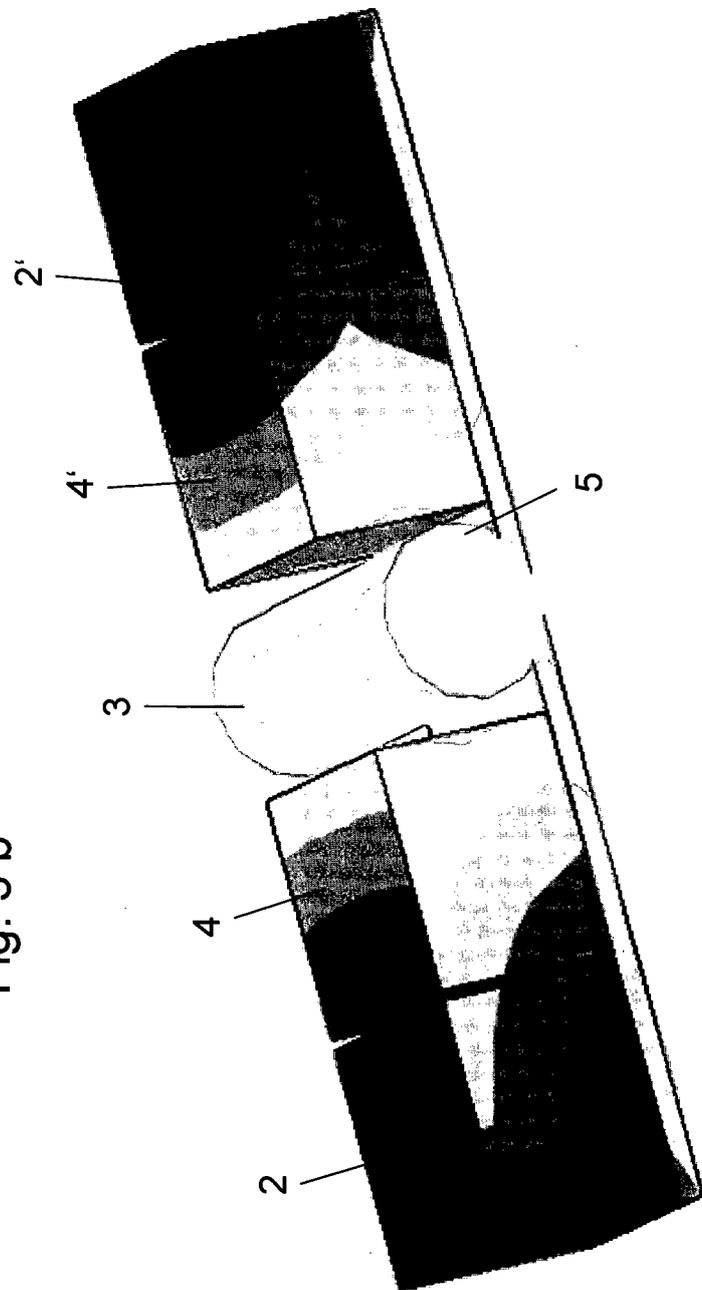


Fig. 4a

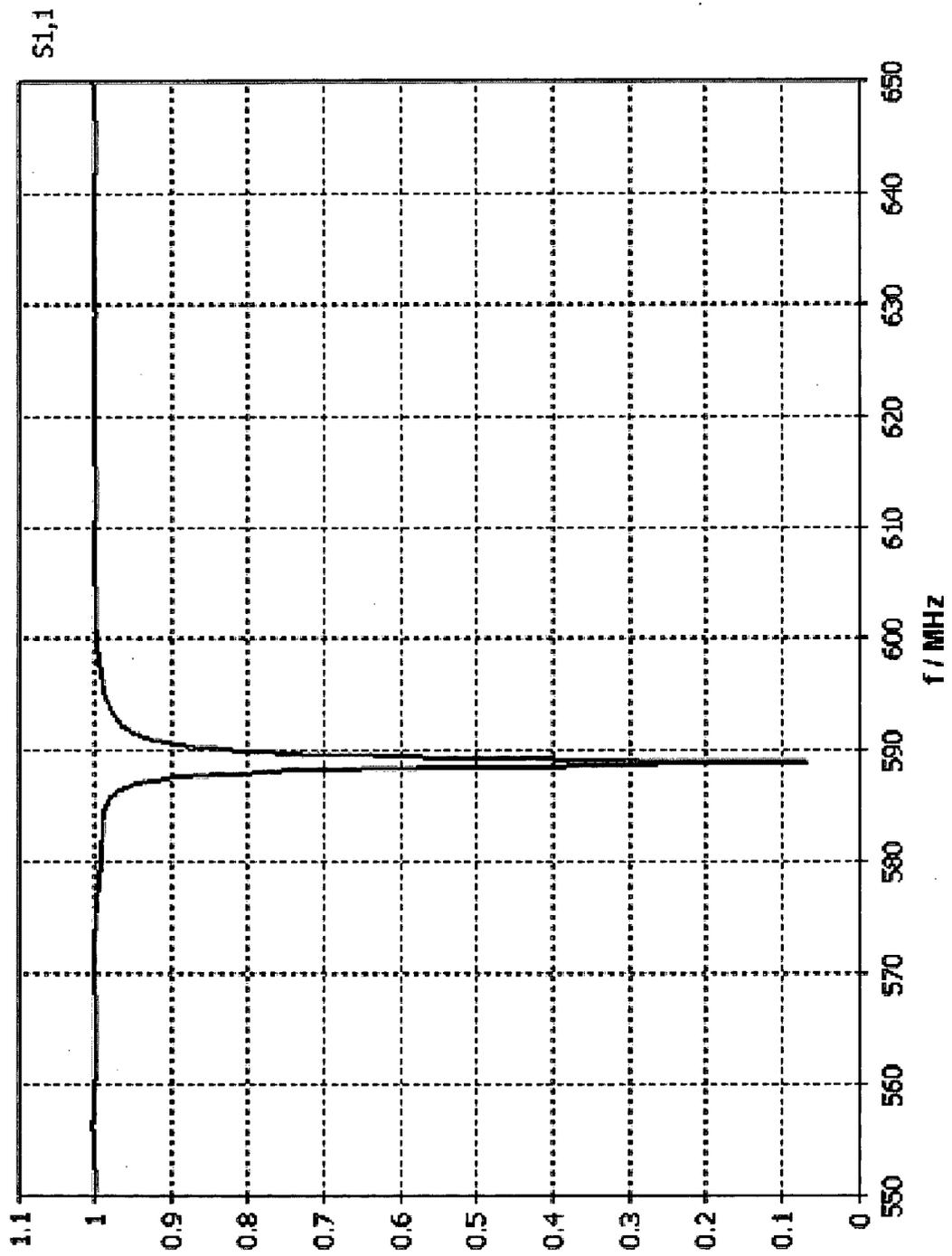


Fig. 4b

