

Versuch Nr.V49

Messung von Diffusionskonstanten mittels gepulster Kernspinresonanz

Jana Schlücking
jana.schluecking@tu-dortmund.de

Benedikt Sander
benedikt.sander@tu-dortmund.de

Durchführung: 21.11.2022

Abgabe: 23.01.2023

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	3
2	Theorie	3
2.1	Das Vektorbild	3
2.2	Radiowellenpuls	4
2.3	Relaxationseffekte	4
2.4	Die Blochgleichungen	4
3	Versuchsaufbau und Messmethoden	5
3.1	Versuchsaufbau	5
3.2	Messmethoden	6
3.2.1	Inversion Recovery	6
3.2.2	Spin-Echo	7
3.2.3	Diffusionsmessung	8
4	Durchführung	9
4.1	Justage	9
4.2	T_1 -Messung	10
4.3	T_2 -Messung	10
4.4	Diffusionsmessung	10
5	Auswertung	11
5.1	Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit	11
5.2	Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit	12
5.2.1	Meiboom-Gill-Methode	13
5.3	Carr-Purcell-Methode	14
5.4	Bestimmung des Magnetfeldgradienten	14
5.5	Bestimmung der Diffusionskonstante	16
5.6	Bestimmung des Molekülradius	18
6	Diskussion	19
7	Anhang	21

1 Zielsetzung

In diesem Versuch sollen mit Hilfe des Verfahrens der gepulsten Kernspinresonanz (NMR) die Relaxationszeiten und die Diffusionskonstante einer Probe gemessen werden. Dabei wird ein besonderer Wert auf die experimentelle Durchführung und auf die Pulsmethodik gelegt.

2 Theorie

Die Probe wird in ein möglichst homogenes Magnetfeld \vec{B}_0 gelegt, sodass sich nach dem Zeeman-Effekt die Energieniveaus aufspalten und sich eine endliche Magnetisierung

$$M = \sum_i \vec{\mu}_i$$

ergibt, welche sich aus den einzelnen magnetischen Dipolmomenten $\vec{\mu}_i$ zusammenaddiert. Das Kernspinsystem befindet sich in der Ruhelage im thermodynamischen Gleichgewicht, die relativen Besetzungszahlen der Energiezustände ist proportional zum Boltzmann-Faktor.

2.1 Das Vektorbild

Da ein Zwei-Niveau-System betrachtet wird, kann das klassische Vektorbild genutzt werden. Es ergibt sich, ähnlich zu einer Kreiselbewegung, die Gleichung

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}_0,$$

wobei hier γ für das gyromagnetische Verhältnis steht.

Da im Laborsystem das magnetische Dipolmoment um das in die z -Achse zeigende Magnetfeld präzediert, ist es sinnvoll eine Koordinatentransformation in ein rotierendes Koordinatensystem (RKS) der Kreisfrequenz $\vec{\omega}_{\text{RKS}}$ durchzuführen. Mit $\Delta\vec{\omega} = \vec{\omega}_0 - \vec{\omega}_{\text{RKS}}$ gilt dann

$$\left(\frac{d}{dt} \vec{\mu} \right)_{\text{RKS}} = \Delta\vec{\omega} \times \vec{\mu}.$$

Es ist leicht zu sehen, dass im Resonanzfall $\vec{\omega}_0 = \vec{\omega}_{\text{RKS}}$ das magnetische Dipolmoment im RKS stationär ist.

Ein neues magnetisches Wechselfeld \vec{B}_1 , welches senkrecht auf \vec{B}_0 steht mit einer Frequenz $\omega_{\text{RW}} \approx \omega_0$, kann Übergänge zwischen Energieniveaus anregen. Mit dem Gesamtmagnetfeld

$$\vec{B}(t) = (B_1 \sin(\omega_{\text{RW}}t), B_1 \cos(\omega_{\text{RW}}t), B_0)^\top$$

kann die Präzessionsgleichung als

$$\left(\frac{d}{dt} \vec{\mu} \right)_{\text{RKS}} = (-\gamma \vec{B} \times \vec{\mu})_{\text{RKS}}$$

geschrieben werden. Für die messbare Magnetisierung ergibt sich in Komponentenschreibweise schließlich:

$$\begin{aligned}(\dot{M}_x)_{\text{RKS}} &= (-\Delta\omega M_y + \omega_1 M_z)_{\text{RKS}} \\(\dot{M}_y)_{\text{RKS}} &= (\Delta\omega M_x)_{\text{RKS}} \\(\dot{M}_z)_{\text{RKS}} &= (-\omega_1 M_x)_{\text{RKS}}\end{aligned}$$

Hierbei entspricht $\omega_1 = -\frac{\gamma}{2}B_1$, der Präzessionsfrequenz bezüglich der Bewegung durch das Magnetfeld \vec{B}_1 .

2.2 Radiowellenpuls

Mit Hilfe des RKS ($\vec{\omega}_0 = \vec{\omega}_{\text{RKS}}$) kann die Zeitentwicklung der Magnetisierung nach einem Hochfrequenzpuls leicht berechnet werden. Sie präzediert um das \vec{B}_1 -Feld mit $\vec{\omega}_1 = -\frac{\gamma}{2}\vec{B}_1$. Wird das Magnetfeld nun für eine Zeit t_p angeschaltet, so wird von einem Puls gesprochen. Für den „Drehwinkel“ der Magnetisierung ergibt sich

$$\alpha = |\omega_1|t_p = \frac{\gamma}{2}B_1t_p.$$

Ein 90°_x -Puls dreht die Magnetisierung um die x_{RKS} -Achse um den Drehwinkel 90° .

2.3 Relaxationseffekte

Die longitudinale Relaxation, auch **Spin-Gitter-Relaxation** genannt, wird über T_1 charakterisiert. Aufgrund des anliegenden statischen Magnetfeldes gibt es eine endliche Magnetisierung. Die einzelnen magnetische Momente richten sich entlang des thermodynamischen Gleichgewichtes aus. Bei dieser Ausrichtung wird Energie an das System abgegeben.

Die transversale Relaxation, auch **Spin-Spin-Relaxation** genannt, wird durch T_2 charakterisiert. Ein 90° -Puls kippt die Magnetisierung in die x - y -Ebene. Die Magnetisierung verlässt diese Ebene wieder, es gehen Phasenbeziehungen einzelner Spins verloren. Die Quermagnetisierung muss zerfallen, da es für $t \rightarrow \infty$ keine Magnetisierung senkrecht zu \vec{B}_0 gibt. Dieser Zerfall ist die Spin-Spin-Relaxation. Da sich die Gesamtenergie nicht ändert, aber Kohärenz verloren geht, wird auch von einem Entropieprozess gesprochen.

2.4 Die Blochgleichungen

Die mathematische Beschreibung des Systems erfolgt über die messbare Magnetisierung und bei Beachtung der Relaxationsprozesse ergeben sich die Blochgleichungen. Während

eines Pulses lauten sie:

$$\begin{aligned}(\dot{M}_x)_{\text{RKS}} &= \left(-\Delta\omega M_y + \omega_1 M_z - \frac{1}{T_2} M_x \right)_{\text{RKS}} \\(\dot{M}_y)_{\text{RKS}} &= \left(\Delta\omega M_x - \frac{1}{T_2} M_y \right)_{\text{RKS}} \\(\dot{M}_z)_{\text{RKS}} &= \left(-\omega_1 M_x - \frac{1}{T_1} (M_z - M_\infty) \right)_{\text{RKS}}\end{aligned}$$

3 Versuchsaufbau und Messmethoden

3.1 Versuchsaufbau

Der prinzipielle Aufbau des Experimentes ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Probe befindet sich mitten in einer Spule in einem möglichst homogenen Magnetfeld, welches senkrecht zu der Spule steht. Mit dem „Sender“ können Pulse an die Spule gegeben werden, sodass hochfrequente Magnetfelder in der Spule entstehen. Wird die Magnetisierung in der Spule angeregt, so präzediert diese in der x - y -Ebene und in der Spule wird durch das sich ändernde Magnetfeld eine Spannung induziert. Durch Dephasierung der Spins kehrt die Magnetisierung wieder in die Gleichgewichtslage zurück, dies wird „freier Induktionszerfall“ (FID) genannt. Die Spannung, welche durch den FID in der Spule entsteht, wird mit dem Empfänger gemessen.

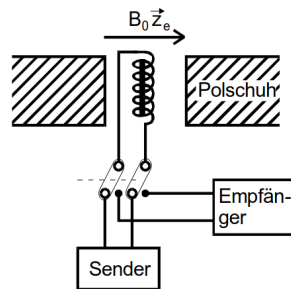


Abbildung 1: Der schematische Aufbau des Versuchs. [9]

In Abbildung 2 ist das Blockschaltbild eines NMR-Spektrometers zu sehen, wobei jedoch der Magnet, der das homogene Magnetfeld erzeugt, nicht eingezeichnet ist. Durch dieses Magnetfeld spalten sich die Kernspin-Niveaus auf und eine Magnetisierung tritt auf. Die Spule ist, wie im obigen Bild um die Probe angeordnet und wird zur Anregung und zur Messung genutzt.

Das aufgenommene Signal der Spule geht nach einer Verstärkung in einen Splitter, genauso wie die hochfrequente (HF) Spannung für die Pulse. Diese werden dann so in einen Mischer gegeben, sodass sich eine Spannung proportional zum Spin-Echo-Signal und dem Kosinus-Anteil zwischen Referenz- und Probenspannung und eine hochfrequente Komponente

einer Frequenz von etwa $2\omega_L$ ergeben. In einen zweiten Mischer wird die Signalspannung aus dem anderen Splitterausgang mit der um 90° verschobenen HF-Spannung gemischt. Hier ergibt sich als einziger Unterschied eine Proportionalität zum Sinus-Anteil. Die HF Anteile der Spannungen werden mithilfe eines Tiefpasses herausgefiltert. Dieses Verfahren entspricht der Quadraturdetektion.

Die Signale werden dann am Oszilloskop angezeigt. Die Pulse werden mithilfe dem Frequenzgenerator, Schalter und Verstärker konfiguriert.

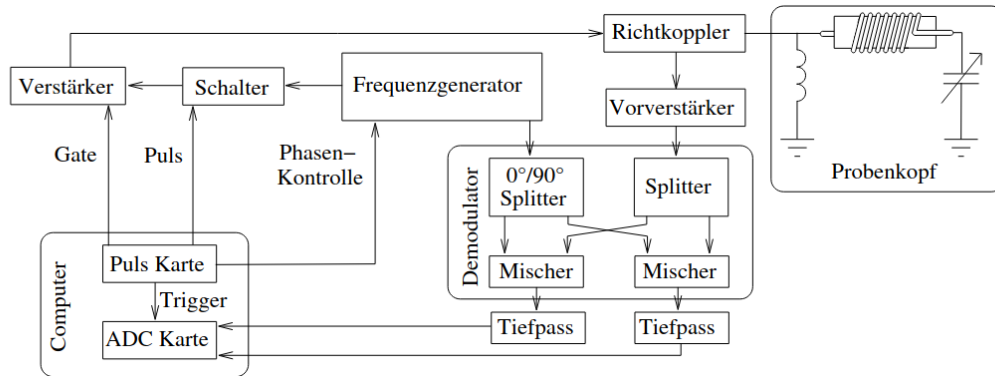


Abbildung 2: Blockschaltbild eines NMR-Spektrometers. In dem Versuch wird kein Computer genutzt. Der Magnet, in dem sich die Probe befindet, ist nicht dargestellt. [10]

Damit der Empfangsverstärker bei den 90° - und 180° -Pulsen nicht übersteuert und zur Minimierung von Rauschen trennt der Richtkoppler Eingangs- und Ausgangssignal. Er wird oft durch eine Diodenbrücke dargestellt, die erst ab $0,6\text{ V}$ eine Leitfähigkeit besitzt. So kann das Ausgangssignal einfach auf den Empfangsverstärker, da das Signal zu gering ist. Die Pulse haben eine deutlich höhere Spannung, sodass diese durch die Diodenbrücke nur ein wenig verkleinert werden. Die Rauschspannung des Sendeverstärkers wird so aber nicht an den Empfangsverstärker gegeben.

Der Versuch ist schon vollständig aufgebaut, es muss lediglich eine Justage durchgeführt werden.

3.2 Messmethoden

3.2.1 Inversion Recovery

Mit einem 180° -Puls wird M_z invertiert und durch einen 90° -Puls nach der Zeit t in messbare Quermagnetisierung umgewandelt. Die messbare FID-Amplitude ist ein Maß für die relaxierte z -Magnetisierung, es gilt

$$M_z(t) = M_\infty \left(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}} \right).$$

Die Bedingung $M_z(0) = M_\infty$ ist wegen nicht-perfekten 180° -Pulsen durch Inhomogenitäten im anregenden Magnetfeld nicht erfüllt.

Das Verfahren ist graphisch noch in Abbildung 3 dargestellt.

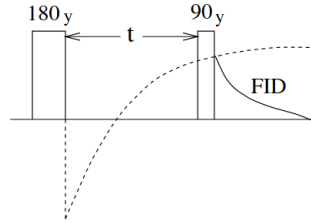


Abbildung 3: Das Inversion Recovery Verfahren zur Messung der Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 . [10]

3.2.2 Spin-Echo

Hier wird die Magnetisierung erst mit einem 90° -Puls in die y' -Richtung gelegt, wie es in Abbildung 4 Teil (a) gezeigt ist. Dann präzedieren die Spins um die z -Achse. Da die einzelnen Spins alle leicht unterschiedliche Magnetfelder sehen, kommen sie bald aus der Phase, welches in (b) zu sehen ist. Die Spins sind soweit auseinandergefahren, dass kein Induktionssignal mehr erzeugt wird. Zum Zeitpunkt τ nach dem ersten Puls wird ein 180° -Puls ausgeführt, sodass die Spins alle einzeln invertiert werden (c). Die Spins laufen jetzt wieder zusammen, dass bei 2τ die Spins wieder alle in Phase liegen und ein Induktionssignal gemessen werden kann, wie es in (d) zu sehen ist.

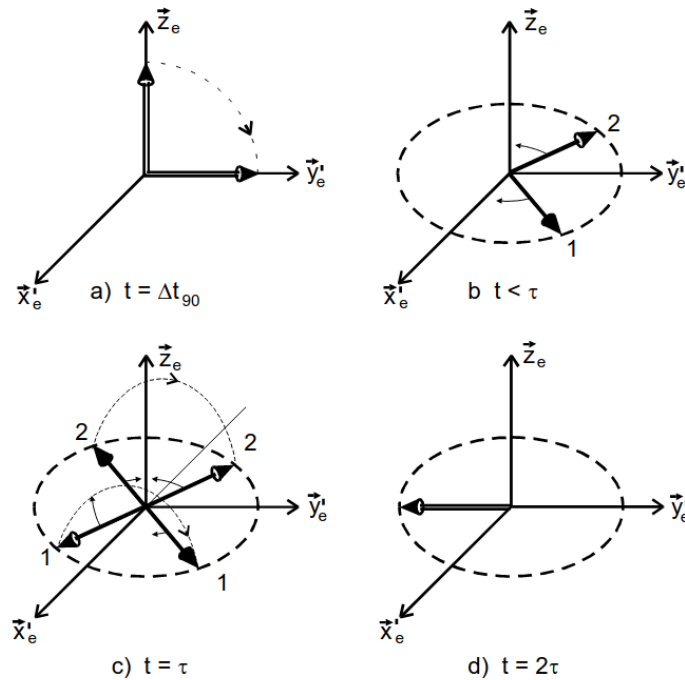


Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf der Spin-Echo Methode. [9]

Neben den reversiblen Dephasierungsprozesse gibt es noch irreversible, welche auf der Wechselwirkung der Spins mit seiner Umgebung beruht. Die irreversiblen Dephasierungsprozesse treten vermehrt mit größerem τ auf, sodass der Zusammenhang

$$M_y(t) = M_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (1)$$

aufgestellt werden kann.

Da immer gewartet werden muss, bis die Magnetisierung komplett relaxiert ist, bevor eine neue Messung mit einem anderen τ gestartet werden kann, wurde diese Methodik verbessert. In der **Carr-Purcell** Methode werden nach dem ersten 90° -Puls weitere 180° -Pulse in einem Abstand von 2τ geschaltet. Dies ist in Abbildung 5 dargestellt.

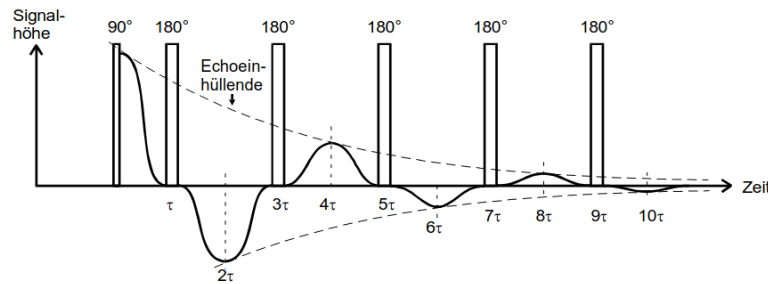


Abbildung 5: Die Pulsfolge der Carr-Purcell-Methode. [9]

Die Spins werden also mit den wiederholten Pulsen wieder zu den Zeitpunkten $2n\tau$, $n \in \mathbb{N}$ fokussiert. Die Amplitude der Echos sinkt aufgrund der irreversiblen Dephasierungsprozesse. Jedoch funktioniert die erneute Fokussierung nur, wenn der Puls die richtige Länge hat, sodass die Spins in einer Ebene sind. Dies ist sehr schwer zu ermöglichen im experimentellen Aufbau. Daher wird in der **Meiboom-Gill** Methode die HF Schwingungen in den 180° -Pulsen um 90° in der Phase gegenüber dem 90° -Puls verschoben. Damit werden die Spins nach dem ersten 180° -Puls nur noch um die y' -Richtung geklappt. Damit wird bei einer Fehljustierung bei jedem zweiten Puls der Fehler korrigiert. Also kann jeder zweite Peak, welche alle ein positives Vorzeichen haben, genutzt werden, um eine Funktion der Art (1) daran zu fitten und so T_2 zu ermitteln.

3.2.3 Diffusionsmessung

Aufgrund der Inhomogenität des Feldes wird auf das bestimmte T_2 die Relaxation T_2^{inhom} aufaddiert, damit die effektive Abfallzeit T_2^{eff} ermittelt werden kann. Bei einem inhomogenen Feldgradienten kann die Diffusionskonstante D ermittelt werden, da sich nun bei dem bekannten Feldgradienten G eine Bewegung aus der Brownschen Molekularbewegung messbar eine andere Larmorfrequenz ergibt. Es ergibt sich ein exponentieller Zusammenhang

$$A(2\tau) = \exp\left(-\frac{2}{3}D\gamma^2G\tau^3\right)$$

für das erste Echo. Hierbei ist γ das gyromagnetische Verhältnis. Wird nun der Abstand τ zwischen dem 90°- und 180°-Puls erhöht kann die Funktion

$$M_y(t) = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{D\gamma^2 G^2 2\tau^3}{3}\right)$$

an die Messwerte gefittet werden, solange der Zusammenhang

$$T_2^3 \gg \frac{3}{2D\gamma^2 G^2}$$

gilt.

4 Durchführung

Zu Beginn wird das nach NMR-Spektrometer, welches nach Abschnitt 3.1 aufgebaut wurde, justiert. Anschließend wird die T_1 -Relaxationszeit gemessen, da diese für die Messung von T_2 bekannt sein sollte. Somit wird danach die Relaxationszeit T_2 gemessen. Abschließend wird die Diffusionsmessung durchgeführt. Zur Illustration der Pulse und deren Abstände ist in Abbildung 6 eine Darstellung derer.

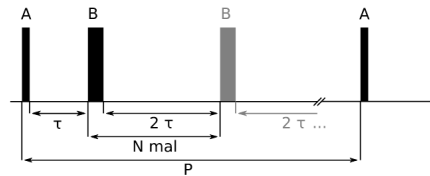


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Pulsprogrammes. [13]

4.1 Justage

Zur Justage des NMR-Spektroskometers wird Wasser mit Kupfersulfat benutzt, da es eine geringe Relaxationszeit hat. Es werden die Startparameter eingestellt:

- Frequenz $F = 21,7 \text{ MHz}$
- Pulslänge $A = 2 \mu\text{s}$
- Anzahl der B-Pulse $N = 0$
- Periode $P = 0,5 \text{ s}$
- Shims $x = -1,0$, $y = -5,0$, $z = 3,7$, $z^2 = -2,4$

Anschließend wird die Frequenz genauer eingestellt. Da die Detektion relativ zur Larmorfrequenz erfolgt, sollte bei einer richtig eingestellten Frequenz keine Oszillation zu sehen sein. Danach wird die Phase so eingestellt, dass der Realteil den Großteil des Signals trägt und der Imaginärteil minimal wird. Jetzt werden die Shims so verändert, dass der

auf dem Oszilloskop sichtbare FID möglichst lange geht und auch noch nach 2 ms gut erkennbar ist. Es wird also die Feldhomogenität des Gradienten maximiert.

Es werden die Pulszeiten für einen 90° - und 180° -Puls ermittelt. Dabei sollte zwischen den Zeiten ein Faktor 2 liegen, der 90° -Puls soll den FID maximieren und der 180° -Puls soll den FID minimieren.

Für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wird noch die Temperatur in der Spule mit einem Thermoelement gemessen.

4.2 T_1 -Messung

Es wird die Pulslänge A auf die des 180° -Puls gestellt und die B-Pulslänge auf die des 90° -Puls. Die Anzahl des B-Pulses beträgt $N = 1$. Die Periode wird auf $P = 10$ s gestellt, aber für $\tau > 1$ s wird P mindestens auf $\tau + 10$ s gestellt.

Es wird die Amplitude des FID nach dem B-Puls gemessen, mit Variablem τ . Das kürzeste τ soll dabei so sein, dass noch keine Relaxation stattfindet, und das Längste so, dass die Magnetisierung vollständig relaxiert ist. Dies entspricht einer Messung nach der Inversion Recovery Methode.

4.3 T_2 -Messung

Nun wird einmal die Meiboom-Gill Messmethode angewendet. Dafür wird zuerst der A-Puls auf den 90° -Puls gestellt und der B-Puls auf die 180° -Pulslänge. Der B-Puls soll $N = 100$ mal wiederholt werden. Die Periode soll auf mindestens $3T_1$ gestellt werden, damit die Magnetisierung vollständig relaxiert ist, bevor eine neue Pulsfolge beginnt. Der Pulsabstand τ wird so gewählt, dass das Maximum des 100ter Echos ungefähr $\frac{1}{3}$ des ersten Echomaximums beträgt. Von der Antwort des Systems auf eine solche Pulsfolge wird mithilfe des Oszilloskops ein Bild gespeichert und die Daten der Peaks entnommen. Es wird der Knopf „MG“ auf „off“ gestellt und wieder ein Bild gespeichert. Dieses Messverfahren entspricht der Carr-Purcell-Messmethode.

Für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wird noch die Temperatur in der Spule mit einem Thermoelement gemessen.

4.4 Diffusionsmessung

Es wird der Feldgradient maximiert, in dem nur die z -Komponente auf ihren positiven maximalen Wert gestellt wird. Anschließend wird der A-Puls auf die 90° Länge gestellt, der B-Puls auf die 180° Länge. Der B-Puls soll $N = 1$ mal wiederholt werden, die Periode bleibt bei $3T_1$. Es wird nun τ variiert, beginnend bei $100 \mu\text{s}$ bis schließlich das Echo im Rauschen verschwindet. Für ein ausgewähltes kleines τ wird das Signal von Real- und Imaginärteil am Oszilloskop gespeichert.

Für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wird noch die Temperatur in der Spule mit einem Thermoelement gemessen.

5 Auswertung

Um die unterschiedlichen Relaxationszeiten und die Diffusionskonstanten zu bestimmen muss der Aufbau zuerst justiert werden. Dabei wird zuerst die Frequenz des „rotating frames“, welches ungefähr der Larmor-Frequenz entspricht, und die Phase eingestellt. Dies führt zu

$$\begin{aligned}\omega &= 21,74 \text{ MHz} \\ \phi &= 104,0^\circ \quad .\end{aligned}$$

Des Weiteren wurden die Pulslängen für den 90° - und den 180° -Puls bestimmt. Dafür ergeben sich

$$\begin{aligned}\Delta t_{90} &= 2,64 \mu\text{s} \\ \Delta t_{180} &= 5,28 \mu\text{s} \quad .\end{aligned}$$

Außerdem wurde zu allen Zeitpunkten dieselbe Temperatur

$$T = 20,8^\circ\text{C}$$

gemessen.

5.1 Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit

Die zur Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit gemessenen Spannungsamplituden und ihre korrespondierenden Pulsabstände τ sind in Tabelle 1 und in Abbildung 7 zu finden.

Auf die Messdaten wird eine Ausgleichsfunktion der Form

$$U(\tau) = U_0 \left(1 - 2 \exp \left(-\frac{\tau}{T_1} \right) \right) + U_1$$

gefittet. Für die Parameter ergibt sich dabei

$$\begin{aligned}U_0 &= (-1,60 \pm 0,01) \text{ V} \\ T_1 &= (2839,88 \pm 67,89) \text{ ms} \\ U_1 &= (-0,64 \pm 0,17) \text{ V} \quad .\end{aligned}$$

Der Fit ist dabei inklusive der Spannungsamplituden in Abbildung 7 grafisch dargestellt.

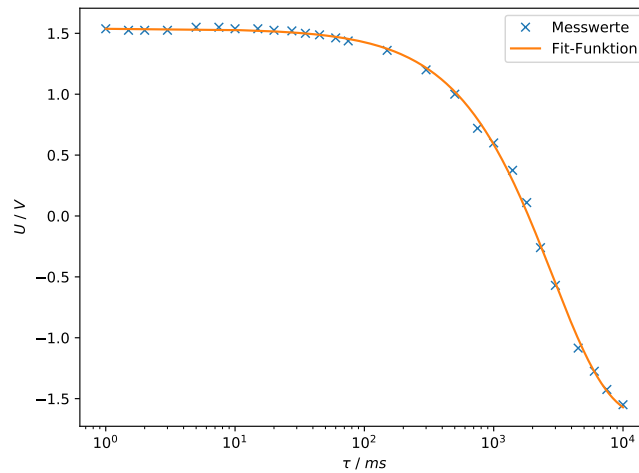


Abbildung 7: Die Messdaten der T_1 -Messung gegen die halblogarithmischen Pulsabstände aufgetragen. Zusätzlich ist noch der mit damit korrespondierende Fit aufgetragen.

Tabelle 1: Die Messwerte der Spannungsamplituden U und ihre korrespondierenden Pulsabstände τ für die T_1 -Messung.

τ / ms	Spannungsamplitude / V	τ / ms	Spannungsamplitude / V
1	1,5375	150	1,36
1,5	1,525	300	1,2
2	1,525	500	1
3	1,525	750	0,72
5	1,55	1000	0,6
7,5	1,55	1400	0,375
10	1,5375	1800	0,11
15	1,5375	2300	-0,26
20	1,525	3000	-0,57
27,5	1,52	4500	-1,085
35	1,5	6000	-1,275
45	1,4875	7500	-1,425
60	1,4625	9999	-1,55
75	1,4375		

5.2 Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit

Für die Spin-Spin Relaxationszeit T_2 wird zunächst die Meiboom-Gill-Methode angewendet um T_2 zu berechnen. Anschließend wird das Signal der Carr-Purcell-Methode gezeigt.

5.2.1 Meiboom-Gill-Methode

Zur Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit wurden mit der Funktion *scipy.find_peaks* die Maxima der T_2 -Messreihe ausgelesen. Die ursprüngliche Messreihe umfasst ≈ 20000 Messwerte, die vom Oszilloskop in einer .csv Datei gespeichert wurden. Das gesamte Signal des Oszilloskops ist in Abbildung 8 zu finden.

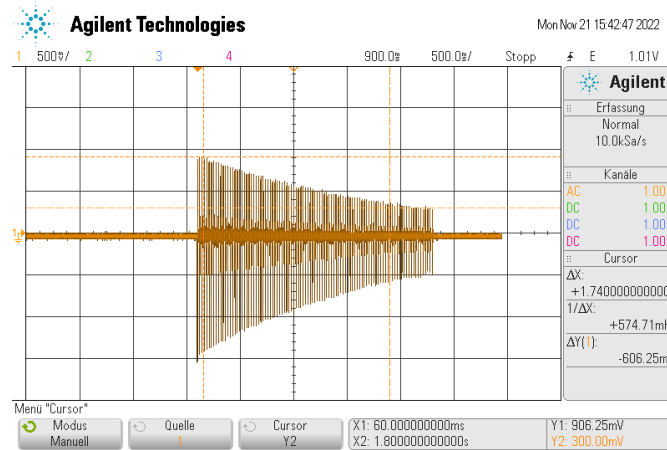


Abbildung 8: Das Signal das mit der Meiboom-Gill-Methode aufgenommen wurde.

Die ausgelesenen Spannungsamplituden sind in Tabelle 4 dargestellt. Auf diesen Daten wird eine Funktion der Form

$$U(t) = U_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) + U_2$$

gefittet. Dies ergibt die Parameter

$$\begin{aligned} U_0 &= (-0,887 \pm 0,023) \text{ V} \\ T_2 &= (1,976 \pm 0,097) \text{ s} \\ U_2 &= (-0,064 \pm 0,026) \text{ V} \end{aligned}$$

Die Ausgleichsfunktion ist inklusive der ausgelesenen Maxima in Abbildung 9 grafisch dargestellt.

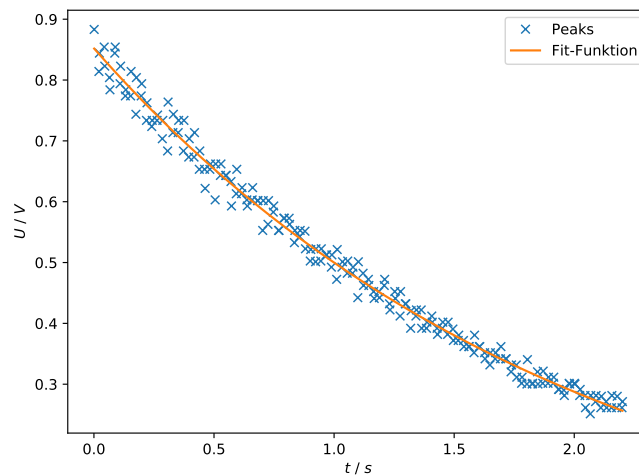


Abbildung 9: Die abgelesenen Spannungsmaxima der T_2 -Messung gegen die halb-logarithmischen Pulsabstände aufgetragen. Zusätzlich ist noch der mit damit korrespondierende Fit aufgetragen.

5.3 Carr-Purcell-Methode

Eine Alternative zur Meiboom-Gill-Methode ist die Carr-Purcell-Methode. Bei der der Δt_{90} -Puls und der Δt_{180} -Puls die gleiche Phase besitzen. Eine Bestimmung der Relaxationszeit T_2 ist hieraus nicht möglich. Das gespeicherte Signal ist in Abbildung 10 zu finden.

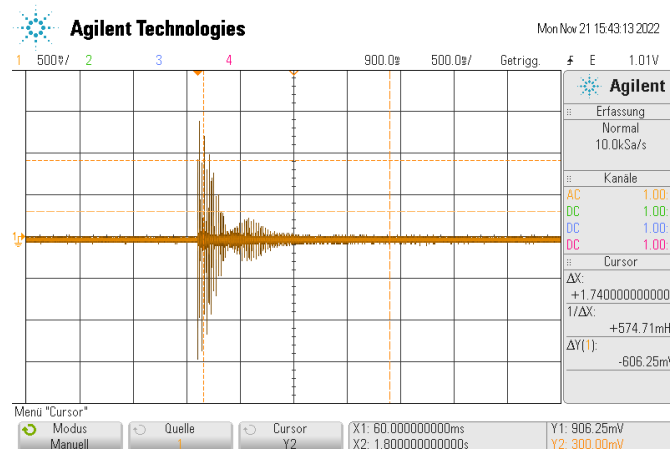


Abbildung 10: Das Signal das mit der Carr-Purcell-Methode aufgenommen wurde.

5.4 Bestimmung des Magnetfeldgradienten

Um die Stärke des Magnetfeldgradienten zu bestimmen wird das in Abbildung 11 dargestellte Echo fouriertransformiert. Das daraus erhaltene Frequenzspektrum ist in Abbildung

12 zu finden. Dabei ist auch der Durchmesser des Probenröhrchens im Frequenzraum d_f eingezeichnet. Des Weiteren wird der Magnetfeldgradient auch noch über die Halbwertsbreite des Signals ermittelt. Dies wird gemacht, da die Messdaten nicht bis zum Verschwinden aller Schwingungen aufgenommen wurden. Dies führt dazu, dass der Gradient im Frequenzraum nicht ausreichend genau bestimmt werden kann. Eine Alternative dazu ist die Methode über die Halbwertsbreite.

Die grafisch ermittelte Halbwertsbreite $t_{\frac{1}{2}}$ ist dabei in Abbildung 11 abgebildet. Sie ergibt sich zu

$$t_{\frac{1}{2}} = (8000 \pm 5) \cdot 10^{-8} \text{ ms} \quad .$$

Die Ungenauigkeit ergibt sich hier aus dem Abstand der Messpunkte, da die Halbwertsbreite grafisch bestimmt wurde. Da das Signal die Form einer Besselfunktion besitzt, lässt sich über die Halbwertsbreite ein Zusammenhang zur Gradientenstärke G herstellen. Dabei gilt für G

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} d \gamma G t_{\frac{1}{2}} &= 2.2 \\ \Leftrightarrow G_{\text{FWHM}} &= \frac{4 \cdot 2.2}{d \gamma t_{\frac{1}{2}}} = (9809 \pm 6) \cdot 10^{-5} \frac{\text{T}}{\text{m}} \quad . \end{aligned}$$

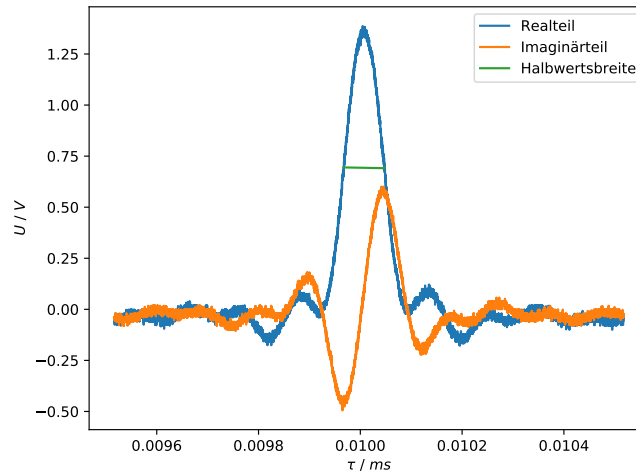


Abbildung 11: Das Echo bei $\tau = 5$ ms, welches zur Bestimmung des Magnetfeldgradienten verwendet wird. Außerdem ist noch die Halbwertsbreite des Realteils des Echos eingezeichnet.

Für die Gradientenstärke, die über das fouriertransformierte Signal errechnet wird, ergibt sich

$$G_{\text{Fourier}} = \frac{2\pi d_f}{\gamma d} = (0,098 \pm 0,011) \frac{\text{T}}{\text{m}} \quad .$$

Dabei ist $d = 4,2$ mm [13] der Durchmesser des Probenröhrchens, $d_f \approx (17\,564 \pm 1951)$ Hz der Durchmesser im Frequenzraum und $\gamma = 2,67 \cdot 10^8$ T/s [7] das gyromagnetische Ver-

hältnis für Protonen. Die Ungenauigkeit von d_f entspricht dem Abstand der Messwerte im Frequenzraum, da der Wert grafisch abgeschätzt wird. Es ist zu erkennen, dass die beiden Methoden zur Bestimmung der Gradientenstärke ähnliche Resultate liefern. Im Folgenden wird trotzdem mit G_{FWHM} als Referenzwert für die Auswertung weitergerechnet.

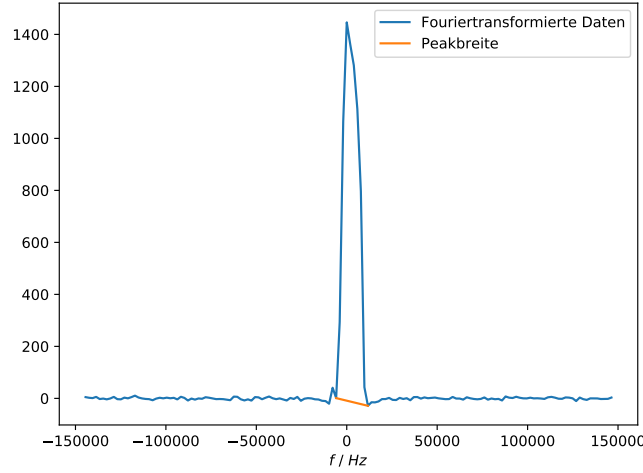


Abbildung 12: Das fouriertransformierten Echo inklusive der Breite des Halbkreises grafisch dargestellt.

5.5 Bestimmung der Diffusionskonstante

Bevor über die Messwerte der Diffusionsmessung, welche in Tabelle 2 aufgetragen sind, die Diffusionskonstante D berechnet wird, wird qualitativ, ob die Amplituden von τ^3 abhängen. Dafür wird, wie in Abbildung 13 dargestellt,

$$\ln(U(\tau)) - \frac{2\tau}{T_2}$$

gegen τ^3 aufgetragen. Dabei wird ein linearer Abfall erwartet. Es ist zu erkennen, dass die Werte zwar einen linearen Verlauf besitzen, dieser aber einen Knick besitzt, an dem sich die Steigung ändert. Die Steigungen sind in vor und nach dem Knick allerdings annähernd linear.

Tabelle 2: Die Messwerte der Spannungsamplituden U und ihre korrespondierenden Pulsabstände τ für die Messung der Diffusionskonstante.

τ / ms	Spannungsamplitude / V	τ / ms	Spannungsamplitude / V
0,1	1,5	17	0,11
0,5	1,487	18	0,073
1	1,487	19	0,047
2,5	1,468	20	0,041
5	1,375	21	0,033
7,5	1,15	22	0,029
10	0,837	23	0,024
12,5	0,475	24	0,02
15	0,212	25	0,027
16	0,16		

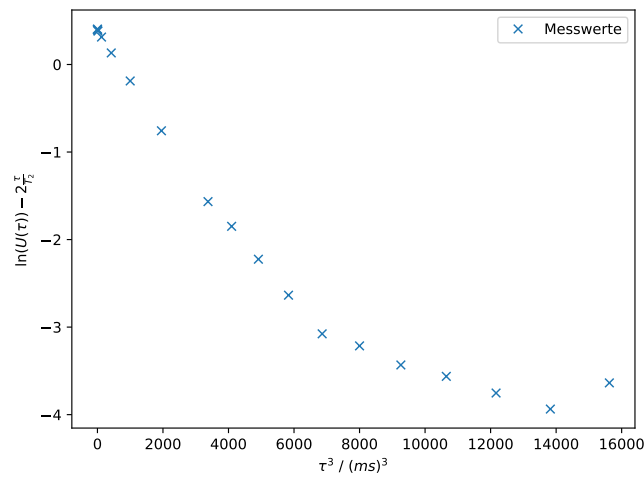


Abbildung 13: Die zur qualitativen Überprüfung der τ^3 -Konvergenz linear dargestellten Messdaten.

Nun wird auf die Spannungsamplituden eine Ausgleichsfunktion der Form

$$U(\tau) = U_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{\tau^3}{T_D}\right) + U_3$$

berechnet. Dabei ergeben sich

$$U_0 = (1462,1 \pm 3,4) \text{ mV}$$

$$T_D = (1677,84 \pm 14,11) \cdot 10^3 \text{ ms}^3$$

$$U_3 = (26,0 \pm 2,3) \text{ mV} \quad .$$

Die Ausgleichsfunktion ist inklusive der Messwerte in Abbildung 14 grafisch dargestellt.

Mit dem Fitparameter T_D lassen sich die Diffusionskonstanten zu

$$D_{\text{Fourier}} = \frac{3}{2 \cdot T_D \gamma^2 G^2} = (1,29 \pm 0,01) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{FWHM}} = (1,30 \pm 0,29) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

berechnen.

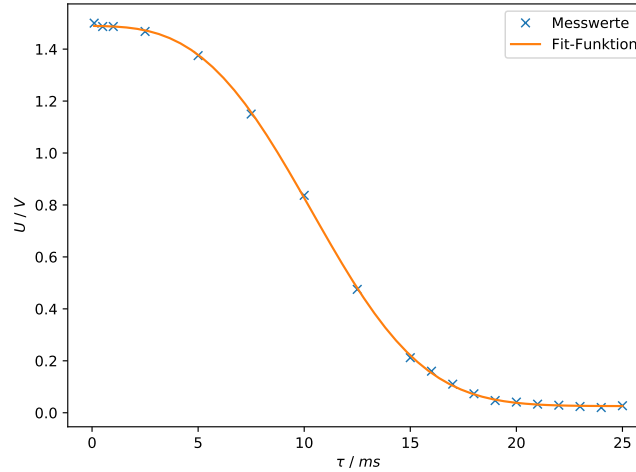


Abbildung 14: Die Spannungsamplituden in Abhängigkeit von den korrespondierenden Pulsabständen inklusive der dazugehörigen Ausgleichsfunktion aufgetragen.

5.6 Bestimmung des Molekülradius

Für die Bestimmung des Molekülradius r wird die Stokes-Formel

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \Leftrightarrow r = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}$$

herangezogen. Dabei ist $\eta = 1002 \mu\text{Pa s}$ [14] die Viskosität von Wasser bei $T = 20^\circ\text{C}$. Für die Radien ergibt sich damit

$$r_{\text{Fourier}} = (1,181 \pm 0,009) \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

$$r_{\text{FWHM}} = (1,174 \pm 0,009) \cdot 10^{-11} \text{ m} \quad .$$

Zur Berechnung eines Vergleichswertes wird angenommen, dass die Moleküle in einer hexagonal dichtesten Kugelpackung angeordnet sind. Die Raumfüllung beträgt dort 74 %. Mit einer Molekülmasse von $m = \frac{M_{\text{mol}}}{N_A} = 2,99 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ und einer Dichte von $\rho = 998 \text{ kg/m}^3$ [14] ergibt sich

$$r_{\text{hcp}} = \left(\frac{m \cdot 0.74}{\frac{4}{3}\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} = 1,74 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad .$$

Dies bedeutet für das aus den Messungen eine relative Abweichung von $\Delta r = (89,92 \pm 0,08) \%$.

6 Diskussion

Eine große Fehlerquelle des Versuchs ist die Temperatur des Magneten, die sich natürlich auch auf die der Probe auswirkt. Da die Magnetfeldstärke stark vom Stromfluss abhängig ist und dieser von der Temperatur abhängt, ergibt sich ein großer Faktor, der in der Auswertung nicht betrachtet wurde. Allerdings trat während der Messungen keine Änderung in der Larmor-Frequenz auf, welche sehr stark vom Magnetfeld des Permanentmagneten und damit der Temperatur abhängig ist. Deswegen kann davon ausgegangen werden, dass die Temperatur des Permanentmagneten über die Messungen konstant ist. Die gemessene Temperatur zwischen den Magnetpolen war zu allen Zeitpunkten $T = 20,8^\circ\text{C}$. Dies ist erwartet, da die Temperatur mit einem Peltierelement stabilisiert wird. Deswegen wird angenommen, dass Konstanten wie Dichte, Viskosität oder die Diffusionskonstante für alle Messungen konstant sind.

Ein weiterer Faktor der zu Abweichungen führen kann, sind Verunreinigungen außen an der Probe, wie Fett von Fingern, oder andere Elemente in der Probe. Dazu würden zum Beispiel gelöste Gase in Wasser gehören, welche die Messungen beeinflussen können.

Tabelle 3: Relative Abweichung von den Literaturwerten [12][1] für die einzelnen über die Halbwertsbreite errechneten Parameter. Die Relaxationszeiten wurden dabei bei Raumtemperatur gemessen.

Größe	Fit-Parameter	Literaturwert	relative Abweichung
T_1	$(2,84 \pm 0,07) \text{ s}$	$(3,09 \pm 0,15) \text{ s}$	$(8,09 \pm 4,97) \%$
T_2	$(1,98 \pm 0,10) \text{ s}$	$(1,52 \pm 0,09) \text{ s}$	$(-30 \pm 10) \%$
D_{FWHM}	$(1,30 \pm 0,01) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	$(2,78 \pm 0,04) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	$(53,40 \pm 0,77) \%$
r_{FWHM}	$(1,174 \pm 0,009) \cdot 10^{-11} \text{ m}$	$1,69 \cdot 10^{-10} \text{ m}$	$(93,25 \pm 0,05) \%$

In der Tabelle 3 sind die relativen Abweichungen der Messwerte von den Literaturangaben aus den Quellen [12] und [1] dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass sich alle Werte, bis auf den Radius, in den korrekten Größenordnungen bewegen. Für die Relaxationszeiten wurden die Literaturangaben bei Raumtemperatur gemessen. Dabei wurde keine Angabe gemacht ob die Proben entgast waren. Die Temperatur deckt sich dadurch vermutlich mit der unserer Probe, allerdings wurde keine Angabe gemacht, ob das Wasser auch bidestilliert ist.

Für die Relaxationszeit T_1 ist die relative Abweichung sehr gering. Dies zeigt, dass trotz nicht beachteter Verunreinigungen unserer Probe genaue Ergebnisse möglich sind. Die Genauigkeit ist außerdem überraschend, da die Messreihe nicht bis weit nach dem Nulldurchgang der Spannungsamplitude fortgesetzt werden konnte. Dies ist in Abbildung 7 zu erkennen.

Für T_2 zeigt sich eine größere Abweichung von der Literatur. Diese ist aber in Anbetracht

der nicht betrachteten Faktoren verhältnismäßig klein. Eine Erklärung für die Abweichung könnte die Funktion *scipy.find_peaks* sein, die eventuell nicht den genauen Ort der Peaks gefunden hat. Dies ist allerdings unwahrscheinlich.

Bei der Messung des Echo-Signals wurden die Messdaten nicht bis zum Verschwinden der letzten Schwingungen aufgenommen. Daher ist die Auflösung im Frequenzraum zu gering um über die Breite eine ausreichend genaue Bestimmung des Magnetfeldgradienten G durchzuführen. Die deshalb zusätzlich durchgeführte Bestimmung über die Halbwertsbreite des Signals führt dabei allerdings trotzdem auf einen ähnlichen Wert wie die Bestimmung über das fouriertransformierte Echo. Dabei ist zu beachten, dass die Halbwertsbreite nur grafisch bestimmt wurde, ebenso wie die Breite der Röhre im Frequenzraum d_f , welche nur ungenau abgeschätzt werden konnte. Dies ist ein Faktor der zu der großen Abweichung beitragen kann.

Bei der Bestimmung der Diffusionskonstante D wurde zuerst überprüft, ob die Messwerte einer τ^3 Abhängigkeit folgen. Dabei wurde festgestellt, dass diese nur auf Intervallen vorliegt, global allerdings nicht. Dies ist in Abbildung 13 zu finden. Die große Abweichung des Werts lässt sich unter anderem darüber erklären. Außerdem wurde die Diffusionskonstante über die fehlerbehafteten Größen T_2 und D bestimmt, was zu einer zusätzlichen Abweichung führt. Der Molekülradius ist wiederum von D abhängig, wodurch sich ein Teil der Abweichung erklären lässt. Die Abweichungen von den Literaturangaben und der dichtesten Kugelpackung kann zu großen Teilen über Fehlerfortpflanzung begründet werden.

Trotz der vielen möglichen Faktoren die Abweichungen in den Messergebnissen hervorrufen können, liefert der Versuch gute Ergebnisse, was vor allem an T_1 zu sehen ist.

7 Anhang

Tabelle 4: Maxima der Messung für die Spin-Gitter Relaxationszeit.

τ / s	Spannungsamplitude / V	τ / s	Spannungsamplitude / V	τ / s	Spannungsamplitude / V
0,001	0,883 166	0,746 75	0,582 915	1,474 75	0,402 01
0,020 75	0,814 07	0,748 75	0,592 965	1,494 75	0,390 703
0,022 75	0,844 221	0,768 75	0,552 764	1,496 75	0,371 859
0,042 75	0,854 271	0,770 75	0,552 764	1,516 75	0,371 859
0,045	0,822 864	0,790 75	0,572 864	1,519	0,380 653
0,064 75	0,804 02	0,792 75	0,572 864	1,538 75	0,371 859
0,066 75	0,783 92	0,812 75	0,572 864	1,540 75	0,361 809
0,086 75	0,844 221	0,814 75	0,562 814	1,560 75	0,361 809
0,088 75	0,854 271	0,834 75	0,532 663	1,562 75	0,361 809
0,108 75	0,793 97	0,836 75	0,552 764	1,582 75	0,351 759
0,111	0,822 864	0,856 75	0,542 714	1,585	0,380 653
0,130 75	0,773 869	0,858 75	0,552 764	1,604 75	0,361 809
0,132 75	0,783 92	0,878 75	0,551 508	1,606 75	0,361 809
0,152 75	0,773 869	0,880 75	0,522 613	1,626 75	0,351 759
0,154 75	0,814 07	0,900 75	0,502 513	1,628 75	0,341 709
0,174 75	0,743 719	0,903	0,521 357	1,648 75	0,331 658
0,176 75	0,804 02	0,923	0,501 256	1,650 75	0,351 759
0,196 75	0,773 869	0,924 75	0,522 613	1,670 75	0,341 709
0,198 75	0,793 97	0,944 75	0,502 513	1,672 75	0,351 759
0,218 75	0,733 668	0,946 75	0,522 613	1,692 75	0,341 709
0,221	0,762 563	0,966 75	0,512 563	1,694 75	0,361 809
0,240 75	0,723 618	0,968 75	0,512 563	1,714 75	0,341 709
0,242 75	0,733 668	0,988 75	0,492 462	1,716 75	0,341 709
0,262 75	0,733 668	0,990 75	0,512 563	1,737	0,320 352
0,265	0,742 462	1,010 75	0,472 362	1,738 75	0,331 658
0,284 75	0,703 518	1,013	0,521 357	1,758 75	0,331 658
0,286 75	0,733 668	1,032 75	0,492 462	1,760 75	0,311 558
0,306 75	0,683 417	1,035	0,501 256	1,780 75	0,301 507
0,308 75	0,763 819	1,054 75	0,482 412	1,782 75	0,311 558
0,328 75	0,713 568	1,056 75	0,502 513	1,803	0,300 251
0,330 75	0,743 719	1,076 75	0,482 412	1,805	0,340 452
0,350 75	0,713 568	1,078 75	0,492 462	1,825	0,300 251
0,352 75	0,733 668	1,098 75	0,442 211	1,826 75	0,301 507
0,372 75	0,683 417	1,101	0,501 256	1,847	0,320 352
0,374 75	0,733 668	1,120 75	0,482 412	1,849	0,300 251
0,394 75	0,673 367	1,122 75	0,462 312	1,868 75	0,301 507
0,396 75	0,703 518	1,142 75	0,472 362	1,870 75	0,321 608
0,416 75	0,673 367	1,144 75	0,462 312	1,890 75	0,301 507
0,418 75	0,713 568	1,164 75	0,452 261	1,892 75	0,311 558
0,438 75	0,653 266	1,167	0,440 955	1,912 75	0,301 507
0,440 75	0,683 417	1,186 75	0,452 261	1,914 75	0,311 558
0,460 75	0,653 266	1,188 75	0,442 211	1,934 75	0,291 457
0,463	0,621 859	1,208 75	0,462 312	1,936 75	0,291 457
0,482 75	0,653 266	1,210 75	0,472 362	1,956 75	0,290 201
0,485	0,662 06	1,230 75	0,432 161	1,958 75	0,281 407
0,504 75	0,603 015	1,232 75	0,422 11	1,978 75	0,301 507
0,507	0,662 06	1,252 75	0,452 261	1,981	0,300 251
0,526 75	0,643 216	1,255	0,440 955	2,000 75	0,301 507
0,529	0,662 06	1,274 75	0,412 06	2,003	0,300 251
0,548 75	0,643 216	1,276 75	0,452 261	2,022 75	0,281 407
0,550 75	0,643 216	1,296 75	0,432 161	2,024 75	0,291 457
0,570 75	0,633 166	1,298 75	0,432 161	2,044 75	0,281 407
0,572 75	0,592 965	1,318 75	0,391 96	2,046 75	0,261 306
0,592 75	0,613 065	1,321	0,420 854	2,066 75	0,251 256
0,594 75	0,653 266	1,340 75	0,412 06	2,068 75	0,281 407
0,614 75	0,613 065	1,342 75	0,422 11	2,088 75	0,271 357
0,616 75	0,623 116	1,362 75	0,422 11	2,090 75	0,281 407
0,636 75	0,603 015	1,364 75	0,391 96	2,110 75	0,261 306
0,638 75	0,592 965	1,384 75	0,391 96	2,113	0,280 151
0,658 75	0,603 015	1,386 75	0,402 01	2,132 75	0,271 357
0,660 75	0,623 116	1,406 75	0,412 06	2,134 75	0,261 306
0,681	0,601 759	1,408 75	0,402 01	2,154 75	0,261 306
0,683	0,601 759	1,428 75	0,391 96	2,156 75	0,281 407
0,702 75	0,552 764	1,430 75	0,381 91	2,176 75	0,261 306
0,705	0,601 759	1,450 75	0,391 96	2,179	0,280 151
0,724 75	0,562 814	1,452 75	0,402 01	2,198 75	0,261 306
0,727	0,601 759	1,472 75	0,381 91	2,200 75	0,271 357

Literatur

- [1] John T. Edward. *Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation*. 1970. DOI: 10.1021/ed047p261.
- [2] John D. Hunter. „Matplotlib: A 2D Graphics Environment“. Version 1.4.3. In: *Computing in Science & Engineering* 9.3 (2007), S. 90–95. URL: <http://matplotlib.org/>.
- [3] Eric Jones, Travis E. Oliphant, Pearu Peterson u. a. *SciPy: Open source scientific tools for Python*. Version 0.16.0. URL: <http://www.scipy.org/>.
- [4] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. Version 2.4.6.1. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>.
- [5] *Literaturwert für die Elementarladung*. 2020. URL: <https://www.chemie.de/lexikon/Elementarladung.html> (besucht am 05.12.2020).
- [6] *Literaturwert für die Lichtgeschwindigkeit c*. 2020. URL: <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/lichtgeschwindigkeit/9012> (besucht am 05.12.2020).
- [7] *Literaturwerte für das Gyromagnetische Verhältnis von Protonen*. 2022. URL: https://www.chemie.de/lexikon/Gyromagnetisches_Verh%C3%A4ltnis.html.
- [8] *Literaturwerte für das plancksche Wirkungsquantum*. 2020. URL: https://www.chemie.de/lexikon/Plancksches_Wirkungsquantum.html (besucht am 05.12.2020).
- [9] *Messung von Diffusionskonstanten mittels gepulster Kernspinresonanz. Skript ach S.Finke zum Versuch Nr. 49*. 2022.
- [10] *Messung von Diffusionskonstanten mittels gepulster Kernspinresonanz: Grundlagen, Wechselwirkungen, Pulsfolgen, Relaxationstheorie und Quadraturdetektion*. 2022.
- [11] Travis E. Oliphant. „NumPy: Python for Scientific Computing“. Version 1.9.2. In: *Computing in Science & Engineering* 9.3 (2007), S. 10–20. URL: <http://www.numpy.org/>.
- [12] DC Chang u.a. *Spin echo studies on cellular water*. 1972.
- [13] *Versuchsanleitung zu Versuch V49: "gepulste NMR"*. Fakultät Physik, TU Dortmund. 2022.
- [14] *Viscosity of liquid water in the range -8°C to 150°C* . 2022.