

Nr. 49

## **Messung von Diffusionskonstanten mittels gepulster Kernspinresonanz**

Sara Krieg  
sara.krieg@udo.edu

Marek Karzel  
marek.karzel@udo.edu

Durchführung: 07.12.2020

Abgabe: ??

## Inhaltsverzeichnis

## 1 Theorie

$$M_z(\tau) = M_0 \left( 1 - 2 \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right) \quad (1)$$

$$M_{x,y}(\tau) = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \quad (2)$$

$$M_{x,y}(2\tau) = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{2}{3}D\gamma^2 G^2 \tau^3\right) \quad (3)$$

## 2 Durchführung

## 3 Auswertung

Zunächst wird eine Justage für eine möglichst große Amplitude des FID und eine Minimierung des Imaginärteils durchgeführt. Diese führt zu folgenden Werten

$$\omega_L = 21,725\,73 \text{ MHz}, \quad (4)$$

$$\phi = 32^\circ \quad (5)$$

für die Larmorfrequenz  $\omega_L$  und die Phase  $\phi$ . Die Pulsängen des  $90^\circ$  und des  $180^\circ$  ergeben sich zu

$$\Delta t_{90} = 2,68 \mu\text{s}, \quad (6)$$

$$\Delta t_{180} = 5,02 \mu\text{s}. \quad (7)$$

Die Temperaturmessungen zu Beginn der Messungen und als Abschluss dieser, ergeben als Temperaturen innerhalb des Magneten:

$$T_{\text{Beginn}} = 19,5^\circ\text{C}, \quad (8)$$

$$T_{\text{Ende}} = 22,2^\circ\text{C}. \quad (9)$$

### 3.1 Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit

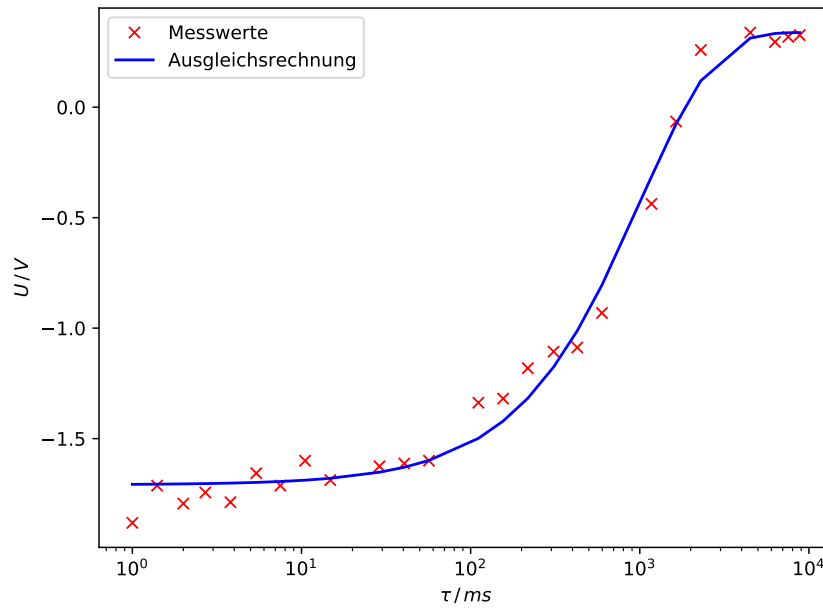
In diesem Abschnitt soll die Spin-Gitter Relaxationszeit  $T_1$  bestimmt werden. Hierzu wurde die Spannungsamplitude der induzierten Spannung für verschiedene Pulsabstände  $\tau$  gemessen. Die Messwerte sind in Tabelle ?? zu finden.

Diese Messwerte wurden graphisch dargestellt in Abbildung ??.

Mit der Gleichung (??) wird eine Ausgleichsrechnung anhand von

**Tabelle 1:** Messwerte zur Bestimmung der Relaxationszeit  $T_1$ . Es wurde die Spannungsamplitude  $U$  für verschiedene Pulsabstände  $\tau$  gemessen.

$\tau / \text{ms}$	$U / \text{V}$	$\tau / \text{V}$	$U / \text{V}$
1,0	-1,8813	155,6	-1,3188
1,4	-1,7125	217,8	-1,1813
2,0	-1,7938	309,4	-1,1063
2,7	-1,7438	426,9	-1,0875
3,8	-1,7875	597,6	-0,9313
5,4	-1,6563	1172,3	-0,4375
7,5	-1,7125	1639,9	-0,0650
10,5	-1,6000	2295,9	0,2588
14,8	-1,6875	3214,3	0,7250
28,9	-1,6250	4500,0	0,3375
40,5	-1,6125	6300,0	0,2950
56,7	-1,6000	7550,0	0,3180
111,1	-1,3375	8820,0	0,3260



**Abbildung 1:** Halblogarithmische Darstellung der Messwerte mit Ausgleichsrechnung.

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

durchgeführt. Dabei dient  $U_1$  zum Ausgleich der Nulllinie. Die Parameter der Ausgleichsrechnung ergeben sich mittels *python* zu:

$$U_0 = (1,023 \pm 0,025) \text{ V}, \quad (10)$$

$$T_1 = (1,03 \pm 0,08) \cdot 10^3 \text{ ms}, \quad (11)$$

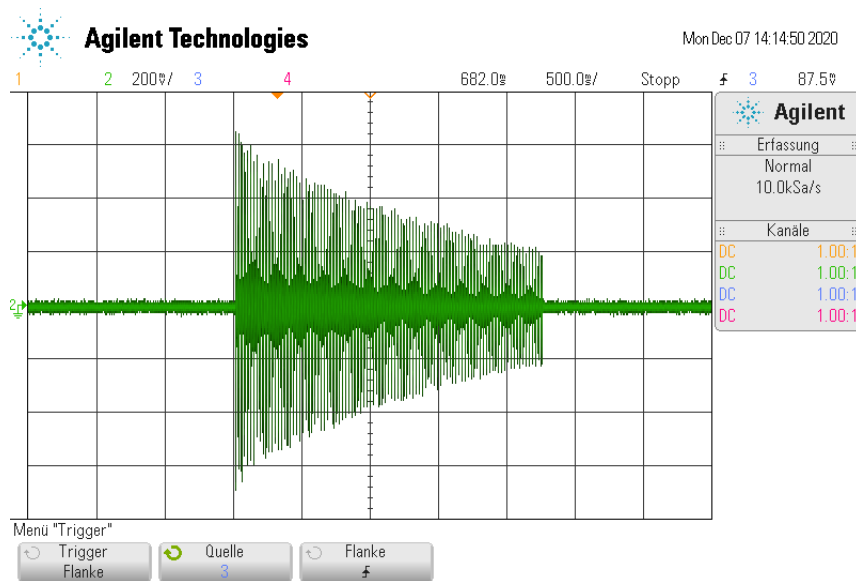
$$U_1 = (-0,685 \pm 0,027) \text{ V}. \quad (12)$$

## 3.2 Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit

Die Bestimmung der Relaxationszeit  $T_2$  erfolgt mithilfe der Meiboom-Gill-Methode. Anschließend wird die Carr-Purcell-Methode betrachtet, die allerdings kein Ergebnis für  $T_2$  liefern kann.

### 3.2.1 Meiboom-Gill-Methode

Das von der Meiboom-Gill Methode gelieferte Signal ist in Abbildung ?? zu sehen.

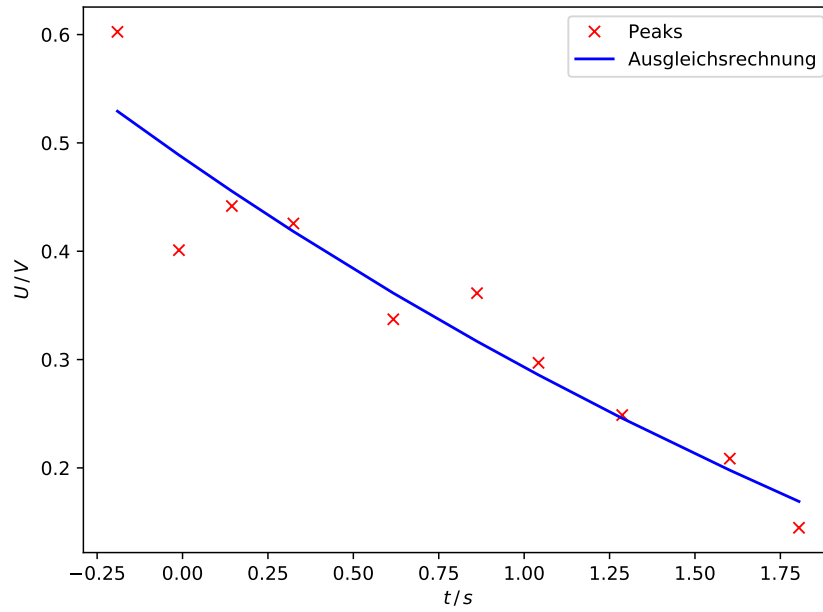


**Abbildung 2:** Dises Signal wurde mithilfe der Meiboom-Gill-Methode aufgenommen.

Mithilfe der Funktion `scipy.signal.find_peaks[6]` werden die Peaks mit positiver Spannungsamplitude  $U$  aus dem Signal herausgefiltert. Die Bestimmung der Peaks erfolgt dabei über die CSV-Datei des Signals. Hierbei ist zu erwähnen, dass weniger als die erwarteten 100 Peaks extrahiert werden konnten. Die so erhaltenen Messwerte sind in Tabelle ?? aufgeführt und in Abbildung ?? graphisch dargestellt.

**Tabelle 2:** Herausgefilterte Peaks des Signals zur Bestimmung von  $T_2$ .

$t$ / second	$U$ / V
-0,19	0,60251
-0,01	0,40101
0,14	0,44171
0,32	0,42563
0,62	0,33719
0,86	0,36131
1,04	0,29699
1,29	0,24874
1,60	0,20854
1,80	0,14472



**Abbildung 3:** Anhand der extrahierten Peaks wurde eine Ausgleichsrechnung zur Bestimmung von  $T_2$  durchgeführt.

Mit der Gleichung (??) wird eine Ausgleichsrechnung anhand von

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

durchgeführt, wobei  $t = 2\tau$  gilt und  $U_2$  die Verschiebung der Nulllinie ist.

Die Parameter der Ausgleichsrechnung ergeben sich mittels *python* zu:

$$U_0 = (0,9 \pm 1,4) \text{ V}, \quad (13)$$

$$T_2 = (4 \pm 8) \text{ s}, \quad (14)$$

$$U_2 = (-0,4 \pm 1,4) \text{ V}. \quad (15)$$

### 3.2.2 Carr-Purcell-Methode

Um genaue Ergebnisse zu erhalten, ist eine exakte Einstellung der Pulslänge für den  $180^\circ$ -Puls notwendig. Dies ist in der Praxis nicht umsetzbar und würde zu großen Fehlern führen. Es ergibt sich aus dieser Methode demnach lediglich ein Signal, das in Abbildung ?? zu sehen ist.  $T_2$  kann daraus nicht bestimmt werden.

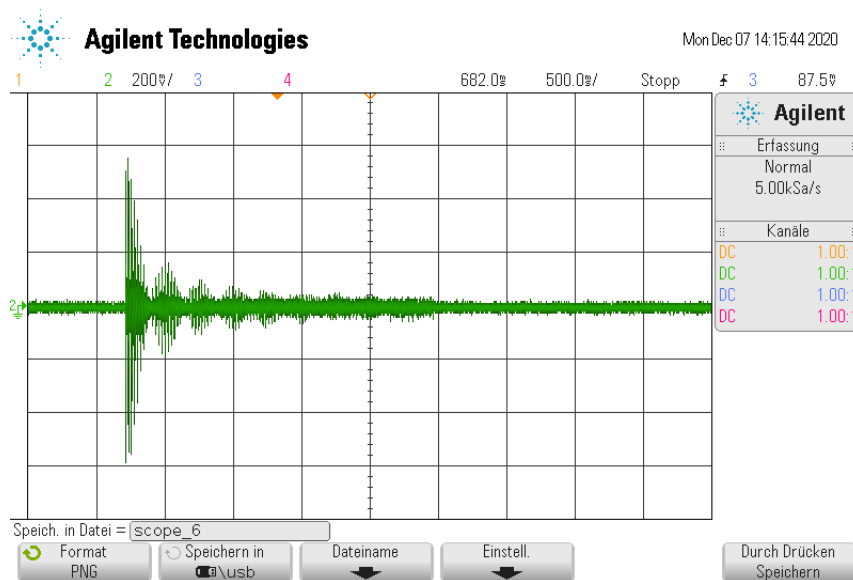
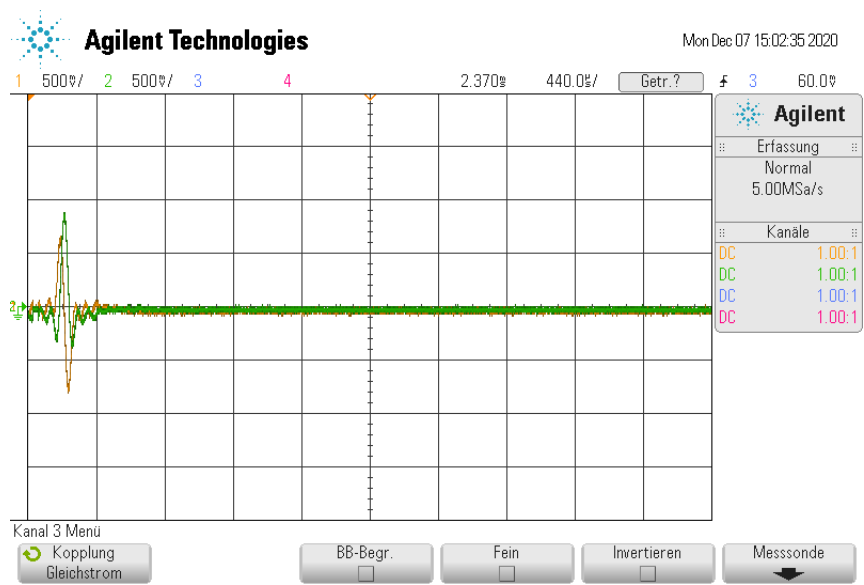


Abbildung 4: Mit der Carr-Purcell-Methode aufgenommenes Signal.

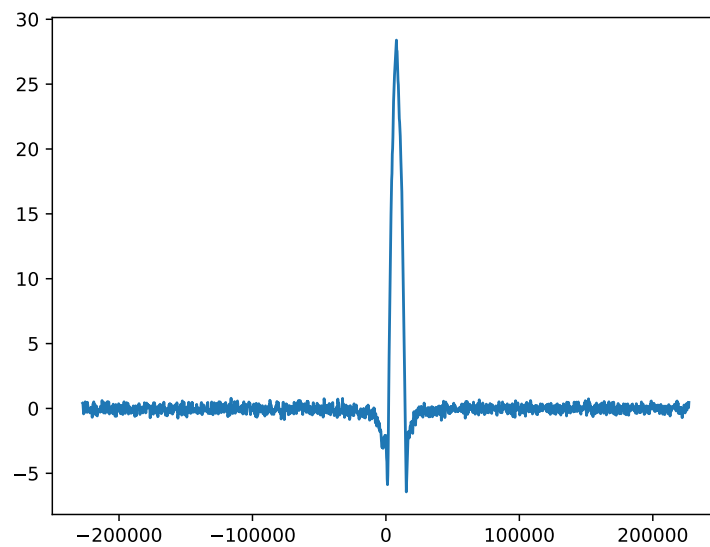
### 3.3 Bestimmung der Magnetfeldgradientenstärke

Zur Bestimmung der Gradientenstärke  $G$  wird das gut sichtbare Echo in Abbildung ?? fouriertransformiert.

Die Fouriertransformation erfolgt mittels *numpy*[4] und ergibt ein Spektrum, welches in Abbildung ?? zu sehen ist.



**Abbildung 5:** Verwendetes Echo zur Bestimmung der Magnetfeldgradientenstärke.



**Abbildung 6:** Vollständige Transformation des Echos.



Mit dem Durchmesser des Proberöhrchens  $d = 4,2 \text{ mm}$ , dem gyromagnetischem Verhältnis für Protonen  $\gamma = 2,67 \cdot 10^8 \text{ T/s}$  und dem Durchmesser des Halbkreises im Spektrum des Echos  $d_f \approx 14040 \text{ Hz}$  ergibt sich  $G$  zu

$$G = \frac{2\pi d_f}{\gamma d} = 0,079 \frac{\text{T}}{\text{m}}.$$

### 3.4 Bestimmung der Diffusionskonstante

Zur Bestimmung der Diffusionskonstante  $D$  werden die gemessenen Spannungsamplituden  $U$  für verschiedene Pulsabstände  $\tau$  aus Tabelle ?? in Abbildung ?? graphisch dargestellt.

**Tabelle 3:** Gemessene Spannungsamplituden  $U(\tau)$  zur Bestimmung der Diffusionskonstante  $D$ .

$\tau / \text{ms}$	$U / \text{V}$	$\tau / \text{ms}$	$U / \text{V}$
0,1	1,1625	11,0	0,5813
1,0	1,1750	12,0	0,4500
2,0	1,1625	13,0	0,3425
3,0	1,1625	14,0	0,2375
4,0	1,1375	15,0	0,1775
5,0	1,1125	16,0	0,1250
6,0	1,0625	17,0	0,1025
7,0	1,0005	18,0	0,0713
8,0	0,9188	19,0	0,0575
9,0	0,7875	20,0	0,0500
10,0	0,6750		

Mit der Gleichung (??) wird eine Ausgleichsrechnung anhand von

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

durchgeführt.

Die Parameter der Ausgleichsrechnung ergeben sich mittels *python* zu:

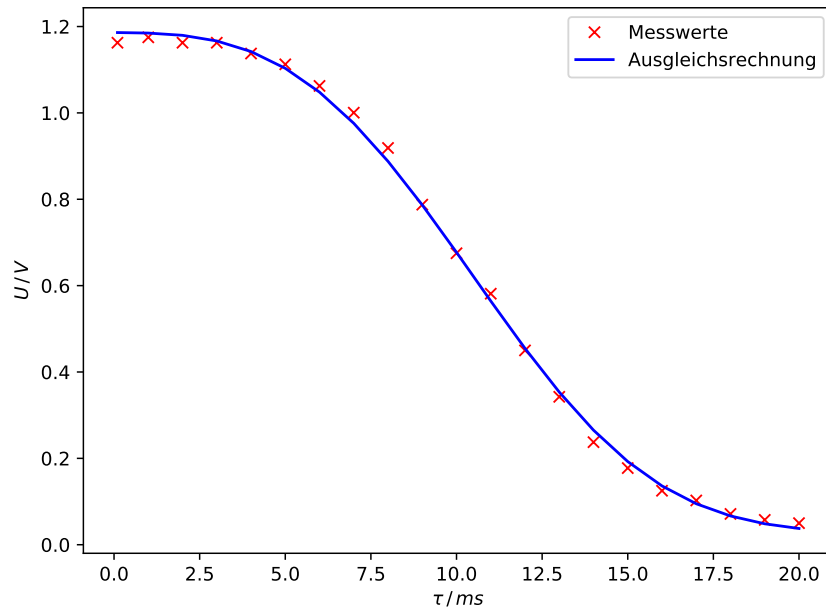
$$U_0 = (1,16 \pm 0,01) \text{ V}, \quad (16)$$

$$T_D = (1,75 \pm 0,05) \cdot 10^3 \text{ ms}^3, \quad (17)$$

$$U_3 = (0,026 \pm 0,010) \text{ V}. \quad (18)$$

Mit Gleichung (??) folgt für die Diffusionskonstante

$$D = \frac{3}{2 \cdot T_D \gamma^2 G^2} = (1,93 \pm 0,05) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$



**Abbildung 7:** Spannungsamplitude aufgetragen gegen verschiedene Pulsabstände  $\tau$ .

Um die  $\tau^3$ -Abhängigkeit zu überprüfen kann noch eine lineare Regression mit

$$\ln(U(\tau)) - \frac{2\tau}{T_2} = a\tau^3 + b \quad (19)$$

durchgeführt werden. Dies ist in Abbildung ?? zu sehen.  
Die Regressionsparameter ergeben sich zu

$$a = (-0,000\,447 \pm 0,000\,017) / \text{ms}^3,$$

$$b = 0,065 \pm 0,054,$$

womit die  $\tau^3$ -Abhängigkeit in etwa bestätigt werden kann.

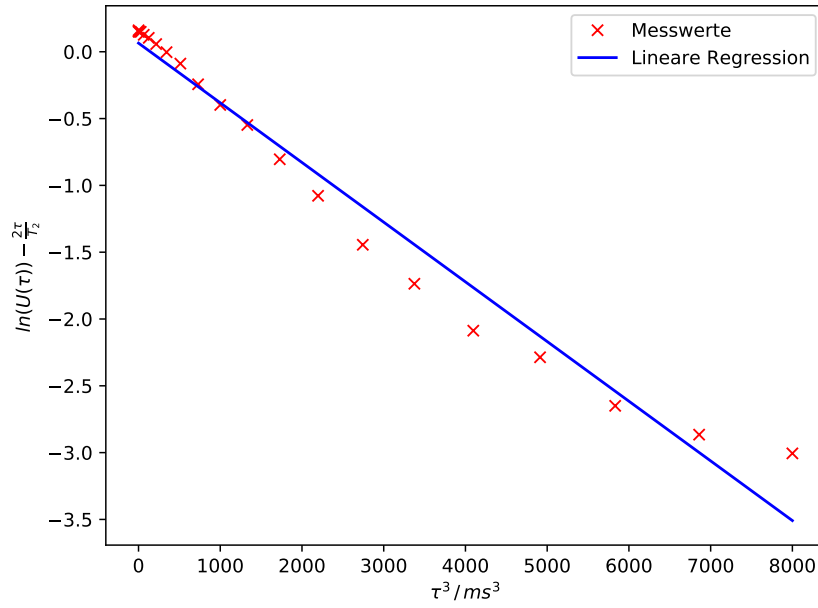
### 3.5 Bestimmung des Molekylradius

Der Molekylradius kann mithilfe der Stokes-Formel bestimmt werden:

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

Mit  $T = 295,35 \text{ K}$  und einer Viskosität  $\eta = 890,2 \text{ }\mu\text{Pa s}$ [2] ergibt sich ein Molekylradius von

$$r = (1,258 \pm 0,033) \cdot 10^{-10} \text{ m}. \quad (20)$$



**Abbildung 8:** Lineare Regression zur Kontrolle der  $\tau^3$ -Abhängigkeit.

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  $m = \frac{M_{\text{mol}}}{N_{\text{A}}} = 2,99 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$  und einer Dichte von  $\rho = 995 \text{ kg/m}^3$  [3] ergibt sich

$$r_{\text{hcp}} = \left( \frac{m \cdot 0.74}{\frac{4}{3} \pi \rho} \right)^{\frac{1}{3}} = 1,74 \cdot 10^{-10} \text{ m}. \quad (21)$$

## 4 Diskussion

Eine Fehlerquelle, die sich auf alle Versuchsteile auswirkt, ist die große Änderung der Temperatur während des Versuches, wodurch das Magnetfeld nicht stabil werden konnte und sich Ablesefehler in der Justierung nicht vermeiden ließen. Des Weiteren können Verunreinigungen auf der Außenseite der Probe oder innerhalb dieser trotz einer erfolgten Reinigung nicht ausgeschlossen werden.

Die Relaxationszeiten ergaben sich zu

$$\begin{aligned} T_1 &= (1,03 \pm 0,08) \text{ s}, \\ T_2 &= (4 \pm 8) \text{ s}. \end{aligned}$$

Hier ist  $T_2 > T_1$ , was der Theorievorhersage widerspricht. Allerdings ist der Fehler von  $T_2$  sehr groß, was darauf zurückzuführen ist, dass nur wenige Peaks des aufgenommenen

Signals betrachtet werden konnten.  
 Ein Vergleich mit den Literaturwerten [5]

$$T_{1,\text{lit}} = (3,09 \pm 0,15) \text{ s},$$

$$T_{2,\text{lit}} = (1,52 \pm 0,09) \text{ s},$$

liefert die Abweichungen 66,6 % für  $T_1$  und 163,2 % für  $T_2$ .  
 Für die Diffusionskonstante ergab sich der Wert

$$D = (1,93 \pm 0,05) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}.$$

Der Vergleich mit dem Literaturwert [5]

$$D_{\text{lit}} = (2,78 \pm 0,04) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

liefert eine Abweichung von 30,6 %.

Abschließend wird der Molekülradius von Wasser betrachtet: [1]

$$r_{\text{Exp}} = (1,258 \pm 0,033) \cdot 10^{-10} \text{ m},$$

$$r_{\text{hcp}} = 1,74 \cdot 10^{-10} \text{ m},$$

$$r_{\text{lit}} = 1,69 \cdot 10^{-10} \text{ m}.$$

Dabei weicht  $r_{\text{hcp}}$  um 3 % von  $r_{\text{lit}}$  ab, woraus sich schließen lässt, dass die hcp Struktur eine gute Annahme darstellt. Die Abweichung von  $r_{\text{Exp}}$  beträgt 25,5 %. Diese Abweichung liegt vermutlich an der großen Temperaturveränderung während des Versuchs. Außerdem ist erkennbar, dass  $D$  im Experiment nicht perfekt einer  $\tau^3$ -Abhängigkeit folgt. Dies deutet auf Messfehler von  $D$  hin, was sich auch auf die Bestimmung von  $r$  auswirkt.

## Literatur

- [1] John T. Edward. *Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation*. 1970. DOI: 10.1021/ed047p261.
- [2] Mordechai Sokolov und William A. Wakehame Joseph Kestin. „Viscosity of liquid water in range -8°C to 150°C“. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 7.3 (1978). DOI: 10.1063/1.555581.
- [3] Natinal Library of Medicine. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Water#datasheet=LCSS&section=Solubility>.
- [4] Travis E. Oliphant. „NumPy: Python for Scientific Computing“. In: *Computing in Science and Engineering* 9.3 (2007). URL: <https://www.numpy.org>.
- [5] DC Chang u.a. *Spin echo studies on cellular water*. 1972.
- [6] Pauli Virtanen u. a. „SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python“. In: *Nature Methods* 17 (2020), S. 261–272. DOI: 10.1038/s41592-019-0686-2.