

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

Ziel des Versuches ist eine zerstörungsfreie Untersuchung ortsabhängiger Vorgänge. Dazu gehören sowohl die Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  und der Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$  als auch die Messung des Diffusionskoeffizienten  $D$  von Flüssigkeiten mithilfe der magnetischen Resonanz an Protonen.

## 1.1 Spin-Echo-Verfahren

In diesem Verfahren ist eine Probe von einem möglichst homogenem externen Magnetfeld  $\vec{B}_0$  umgeben, wodurch sich die magnetischen Momente und die daran gekoppelten Spins der Kerne parallel zu  $\vec{B}_0$  ausrichten. Diese Orientierungen ergeben eine makroskopische Magnetisierung  $\vec{M}$  der Probe. Durch Anlegen eines magnetischen Wechselfeldes werden die Spins aus ihrer Ausgangslage parrallel zu  $\vec{B}_0$  ausgelenkt und relaxieren nach den charakteristischen Zeiten  $T_1$  und  $T_2$  wieder zurück. Dabei führen ihre magnetischen Momente eine sogenannte Lamorpräzession mit der Lamorfrequenz  $\omega_L \approx 21,7 \text{ MHz}$  um die  $B_0$ -Achse durch und die zeitliche Änderung von  $\vec{M}$  kann durch die Blochschen Gleichungen

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma B_0 M_y - \frac{M_x}{T_2} \quad \frac{dM_y}{dt} = -\gamma B_0 M_x - \frac{M_y}{T_2} \quad \frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (1)$$

mit gyromagnetischem Verhältnis  $\gamma$  beschrieben werden.

Dabei umfassen die ersten Terme die Präzession in der x,y-Ebene und die letzteren Terme die Relaxationen.  $T_1$  beschreibt die zu  $\vec{B}_0$  longitudinale Spin-Gitter-Relaxation bei der die Kernspinenergie in Gitterschwingungen übergeht und  $T_2$  die transversale Spin-Spin-Relaxation durch Wechselwirkung mit dem nächst benachbarten Spin.

Auf die magnetischen Momente wirkt schließlich ein Drehmoment

$$\vec{D} = \vec{M} \times B_0 \vec{e}_z . \quad (2)$$

Die beiden Relaxationen werden nach der Spin-Echo-Methode durch eine Auslenkung von  $90^\circ$  und eine dadurch resultierende Spinausrichtung senkrecht zu  $\vec{B}_0$  hervorgerufen. Für die transversale Magnetisierung ergibt sich also der mit der Zeit exponentiell abnehmende Verlauf

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

Damit erstarkt die longitudinale Magnetisierung mit dem Verlauf

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - 2 \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right)\right) . \quad (4)$$

Bei Anlegung eines auf den  $90^\circ$  folgenden  $180^\circ$ -Pulses relaxieren die Spins erst nach einer Zeit  $T$  und erzeugen dadurch ein Spin-Echo-Signal. Dieses Verfahren ist schematisch in ?? dargestellt.

Die Methode der Carr-Purcell-Pulzsequenz erlaubt eine Bestimmung von  $T_2$  indem statt einem mehrere  $180^\circ$ -Pulse hinter einander geschaltet werden. Die Spin-Echos werden nach

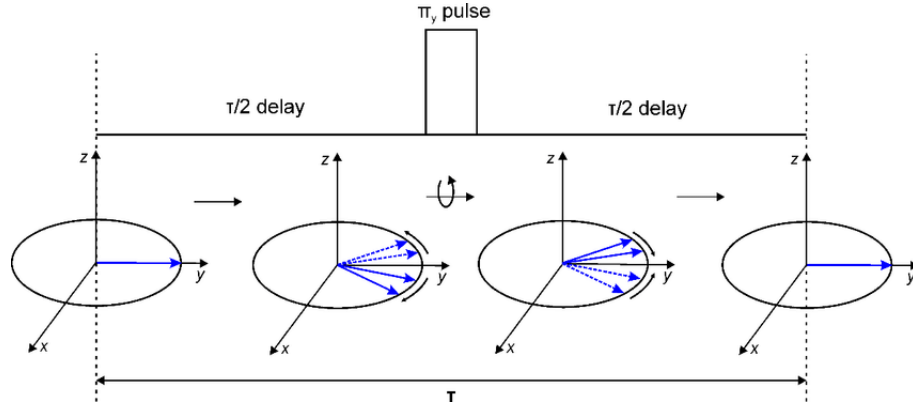


Abbildung 1: Typische Spin-Echo-Sequenz [spinecho].

dieser Methode mit der Zeit kleiner, da sich immer mehr Spins durch  $\vec{B}_0$  ausrichten. Es ergeben sich für verschiedene Atome unterschiedliche charakteristische Relaxationszeiten, die gemessen werden und durch die z.B. Verbindungen genauer untersucht werden können. Die Meiboom-Gill-Methode basiert auf einer ähnlichen um  $90^\circ$  phasenverschobenen Pulsfolge, die ein alternierendes Vorzeichen der Amplitude besitzt. Durch diese Verschiebung heben sich die Ungenauigkeiten des Drehwinkels auf.

## 1.2 Feldgradienten-NMR

Um z.B. die Diffusion von Molekülen durch Brownsche Eigenbewegung als ortsänderlichen Prozess zu untersuchen, wird ein magnetisches Wechselfeld mit Resonanzfrequenz an die Probe angelegt. Dadurch können bei bekanntem Feldgradienten eine ortsabhängige Resonanzfrequenz gemessen werden, die Aufschluss über jene Ortsabhängigkeit gibt. In Folge einer Diffusion können Protonen in Probenbereiche vordringen, in denen ihre Larmorfrequenz nicht mehr mit dem ortsabhängigen  $\vec{B}$  resonieren. Deshalb nimmt die Echoamplitude zeitlich exponentiell mit

$$A(2\tau) = \exp\left(\frac{1}{3}D\gamma^2 G^2 \tau^2 (2\tau)^2\right) \quad (5)$$

ab.  $G$  beschreibt dabei den Feldgradienten und  $D$  den Diffusionskoeffizienten. Als Zeitkonstante ergibt sich die Diffusionszeit

$$T_D = \frac{3}{D\gamma^2 G^2 \tau^2} . \quad (6)$$

Dadurch wird der zeitliche Verlauf der transversalen Magnetisierung zu

$$M_{x,y}(2\tau) = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{2}{3}D\gamma^2 G^2 \tau^3\right) \quad (7)$$

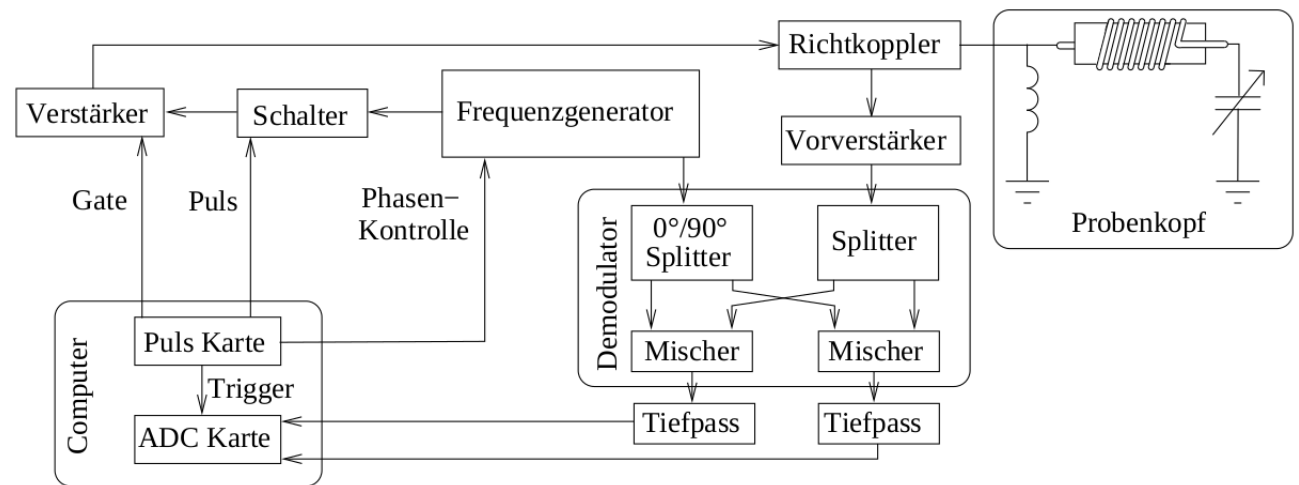
erweitert. Die Diffusionskonstante ergibt sich mit der Viskosität  $\eta$  und dem Molekülradius  $r$  zu

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} . \quad (8)$$

## 2 Durchführung

Das homogene  $\vec{B}_0$  wird durch Einlassung der Proben in einen Permanentmagneten realisiert. Senkrecht dazu erzeugt die Modulationsspule zusätzlich ein Wechselfeld im Probenbereich, durch welches eine Probenmagnetisierung induziert. Die präzedenzierende Magnetisierung bewirkt zudem einen Induktionsstrom in der Spule, der als Nachweis für die Magnetisierung fungiert. Weiterhin ist die Spule zusammen mit einem Kondensator variabler Kapazität Teil eines Schwingkreises mit einer korrespondierend zur Larmorfrequenz abstimmbaren Resonanzfrequenz.

Ein in Abbildung ?? schematisch dargestelltes NMR-Spektrometer dient zur weiteren Analyse des Induktionsstroms.



**Abbildung 2:** Aufbau und Blockschaltbild eines NMR-Spektrometers [Anleitung2].

Der eingebaute Richtkoppler trennt Ein- und Ausgangssignale voneinander. Die eingehenden Pulse werden durch verstärkte gemischte Signale eines Computers und Frequenzgenerators erzeugt. Detektiert wird das Signal des Induktionsstroms nach Vorverstärkung nach dem Prinzip der Quadraturdetektion. Dazu wird es mit einem phasenverschobenem Signal des Frequenzgenerators gemischt und schließlich von einem Oszilloskop dargestellt. Vor Messbeginn ist eine Justage der Versuchsanordnung mit einer Kupfersulfatlösungsprobe notwendig. Durch einen Puls auf die Spule wird ein FID erzeugt, dessen Schwingungen durch Einstellung der Resonanzfrequenz reduziert werden sollen. Eine Phaseneinstellung lässt das Signal in einem der Detektionskanäle nahezu verschwinden. Zudem wird ein optimaler Feldgradient über die sogenannten Shims eingestellt, sodass die Feldhomogenität maximiert wird. Dann wird die 180°-Pulslänge und somit die doppelte 90°-Pulslänge durch Minimierung des FID ermittelt. Es wird eine große Periodendauer von  $P = 0,5$  s übergeben, die dafür sorgt, dass die Magnetisierung vor dem folgenden Puls relaxiert. Zur Untersuchung einer Wasserprobe wird dessen  $T_1$  über eine 180°-90°-Pulsfolge mit  $P = 10$  s gemessen. Dies erfolgt durch Variation dieser Zeit zwischen den Pulsen und der Amplitudenmessung des FID.

Zur  $T_2$ -Bestimmung werden ein  $90^\circ$ -Puls gefolgt von vielen  $180^\circ$ -Pulsen. Die Signalbildwerte werden vom Oszilloskop gespeichert.

Zur Diffusionsmessung wird eine  $90^\circ$ - $180^\circ$ -Pulsfolge angewandt und die z-Komponente des Feldgradients wird umgepolt und dann maximal eingestellt. Die gemessenen Spin-Echos werden dann am Oszilloskop bezüglich ihrer Signalhöhe und Lage im Zeitintervall zwischen den Pulsen analysiert

Weiterhin wird aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Homogenität des  $B_0$  die sich ggf. ändernde Temperatur  $T$  vor und nach den Messungen mit einem Thermoelement ermittelt.

### 3 Auswertung

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

$$\omega_L = 21,725\,73 \text{ MHz}, \quad (9)$$

$$\phi = 32^\circ \quad (10)$$

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

$$\Delta t_{90} = 2,68 \text{ } \mu\text{s}, \quad (11)$$

$$\Delta t_{180} = 5,02 \text{ } \mu\text{s}. \quad (12)$$

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

$$T_{\text{Beginn}} = 19,5 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (13)$$

$$T_{\text{Ende}} = 22,2 \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (14)$$

#### 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 ??.

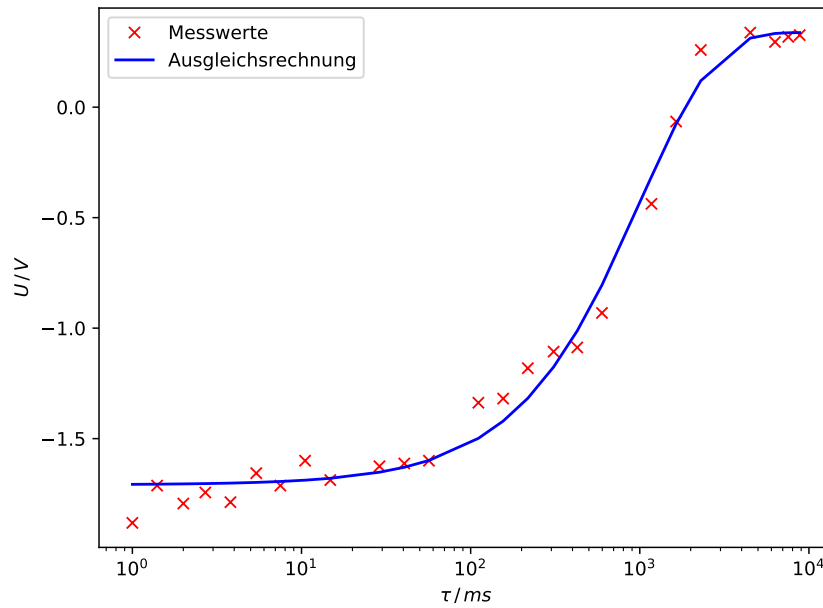
Mit der Gleichung (??) wird eine Ausgleichsrechnung anhand von

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

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

**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 3:** Halblogarithmische Darstellung der Messwerte mit Ausgleichsrechnung.

$$U_0 = (1,023 \pm 0,025) \text{ V}, \quad (15)$$

$$T_1 = (1,03 \pm 0,08) \cdot 10^3 \text{ ms}, \quad (16)$$

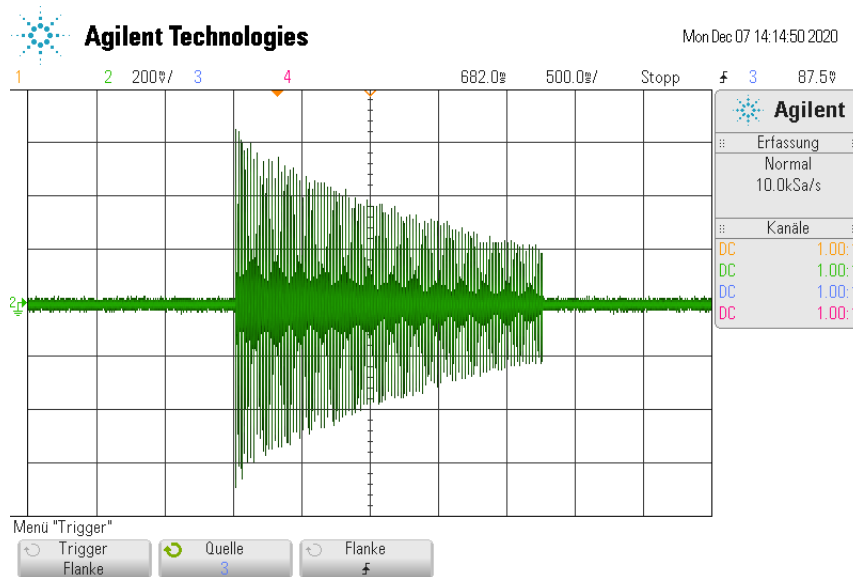
$$U_1 = (-0,685 \pm 0,027) \text{ V}. \quad (17)$$

### 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 4:** Dises Signal wurde mithilfe der Meiboom-Gill-Methode aufgenommen.

Mithilfe der Funktion `scipy.signal.find_peaks[scipy]` 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. Mit der Gleichung (??) wird eine Ausgleichsrechnung anhand von

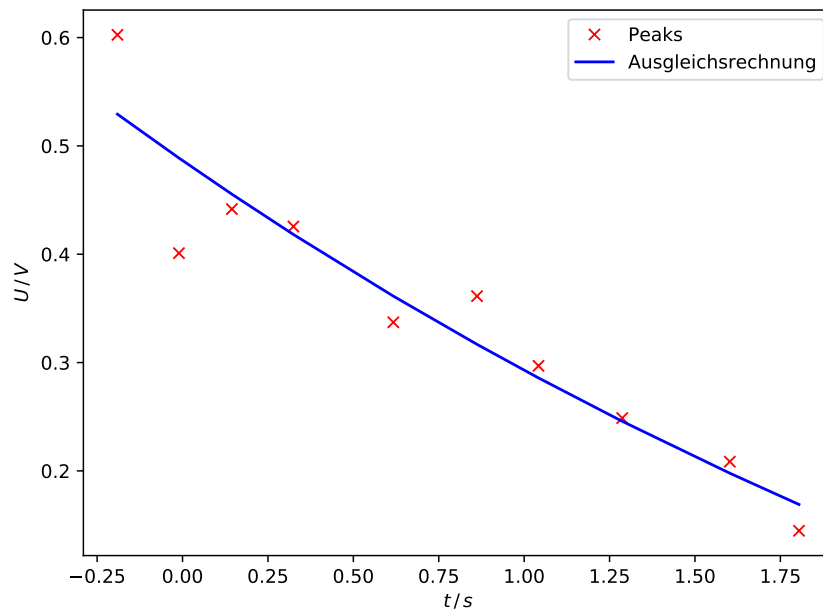
$$U(t) = U_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) + U_2$$

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



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

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

$$U_0 = (0,9 \pm 1,4) \text{ V}, \quad (18)$$

$$T_2 = (4 \pm 8) \text{ s}, \quad (19)$$

$$U_2 = (-0,4 \pm 1,4) \text{ V}. \quad (20)$$

### 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.

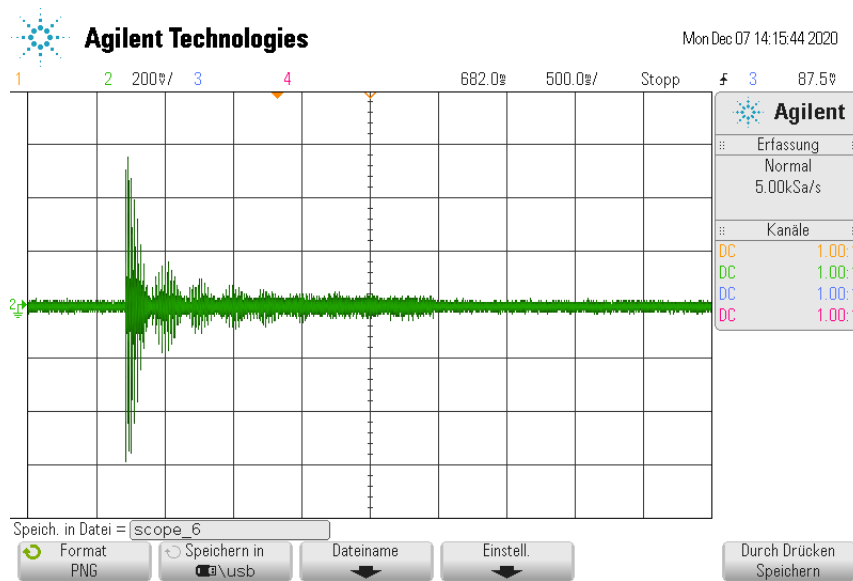


Abbildung 6: Mit der Carr-Purcell-Methode aufgenommenes Signal.

### 3.3 Bestimmung der Magnetfeldgradientenstärke

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

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

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  $d_f \approx 14\,040 \text{ Hz}$  ergibt sich  $G$  zu

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

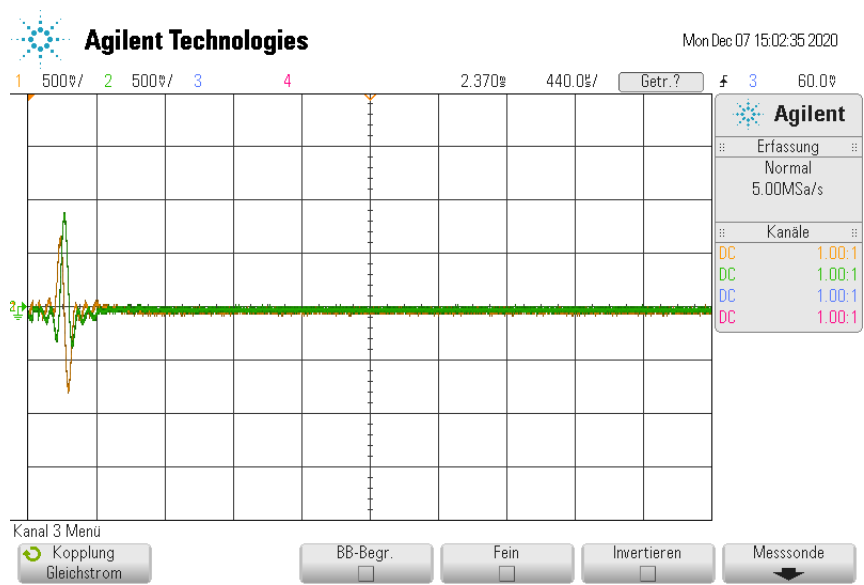


Abbildung 7: Verwendetes Echo zur Bestimmung der Magnetfeldgradientenstärke.

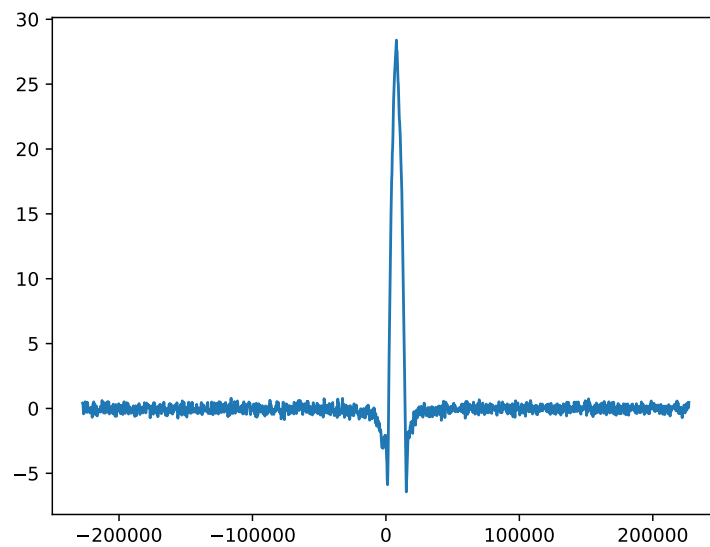


Abbildung 8: Vollständige Transformation des Echos.

### 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:

$$U_0 = (1,16 \pm 0,01) \text{ V}, \quad (21)$$

$$T_D = (1,75 \pm 0,05) \cdot 10^3 \text{ ms}^3, \quad (22)$$

$$U_3 = (0,026 \pm 0,010) \text{ V}. \quad (23)$$

Mit Gleichung (??) folgt für die Diffusionskonstante

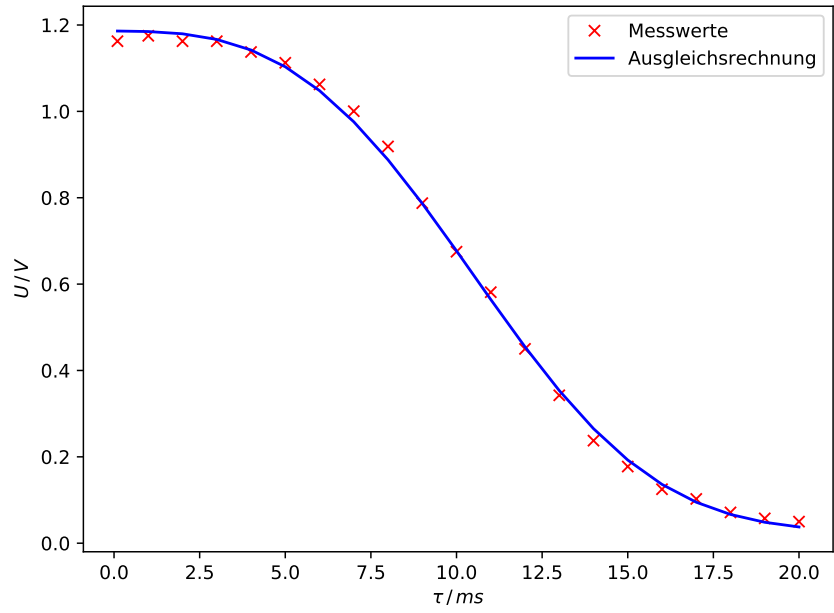
$$D = \frac{3}{2 \cdot T_D \gamma^2 G^2} = (1,93 \pm 0,05) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

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

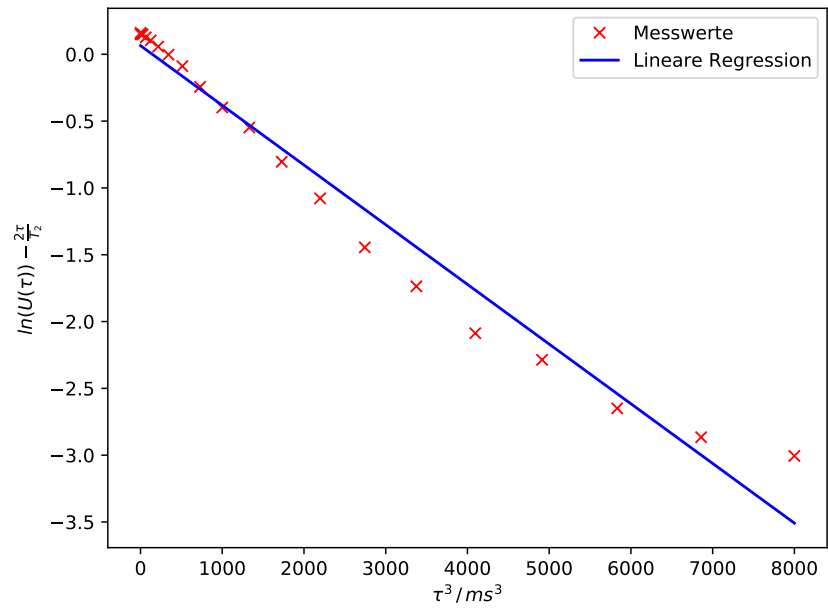
$$\ln(U(\tau)) - \frac{2\tau}{T_2} = a\tau^3 + b \quad (24)$$

durchgeführt werden. Dies ist in Abbildung ?? zu sehen.

Die Regressionsparameter ergeben sich zu



**Abbildung 9:** Spannungsamplitude aufgetragen gegen verschiedene Pulsabstände  $\tau$ .



**Abbildung 10:** Lineare Regression zur Kontrolle der  $\tau^3$ -Abhängigkeit.

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

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

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  $\eta = 890,2 \text{ }\mu\text{Pa s}$  [vis] ergibt sich ein Molekylradius von

$$r = (1,258 \pm 0,033) \cdot 10^{-10} \text{ m.} \quad (25)$$

Zur Berechnung eines Vergleichwertes 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  $\rho = 995 \text{ kg/m}^3$  [rho] ergibt sich

$$r_{\text{hcp}} = \left( \frac{m \cdot 0,74}{\frac{4}{3}\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} = 1,74 \cdot 10^{-10} \text{ m.} \quad (26)$$

## 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

$$T_1 = (1,03 \pm 0,08) \text{ s,}$$

$$T_2 = (4 \pm 8) \text{ s.}$$

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 [diff]

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

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

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 [**diff**]

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

liefert eine Abweichung von 30,6 %.

Abschließend wird der Molekülradius von Wasser betrachtet: [**radius**]

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

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

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

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.