

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: 08.12.2020

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	3
1.1	Spin-Echo-Verfahren	3
1.2	Feldgradienten-NMR	4
2	Durchführung	5
3	Auswertung	6
3.1	Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit	6
3.2	Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit	8
3.2.1	Meiboom-Gill-Methode	8
3.2.2	Carr-Purcell-Methode	10
3.3	Bestimmung der Magnetfeldgradientenstärke	10
3.4	Bestimmung der Diffusionskonstante	11
3.5	Bestimmung des Molekülradius	13
4	Diskussion	14
	Literatur	15

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 $\omega_L \approx 21,7$ 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 γ 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° und eine dadurch resultierende Spinausrichtung senkrecht zu \vec{B}_0 hervorgerufen. Für die transversale Magnetisierung ergibt sich also der mit der Zeit T_2 exponentiell abnehmende Verlauf

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

und für die longitudinale Magnetisierung der von T_1 abhängige 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° folgenden 180° -Pulses relaxieren die Spins erst nach einer Zeit T und erzeugen dadurch ein Spin-Echo-Signal. Dieses Verfahren ist schematisch in 1 dargestellt.

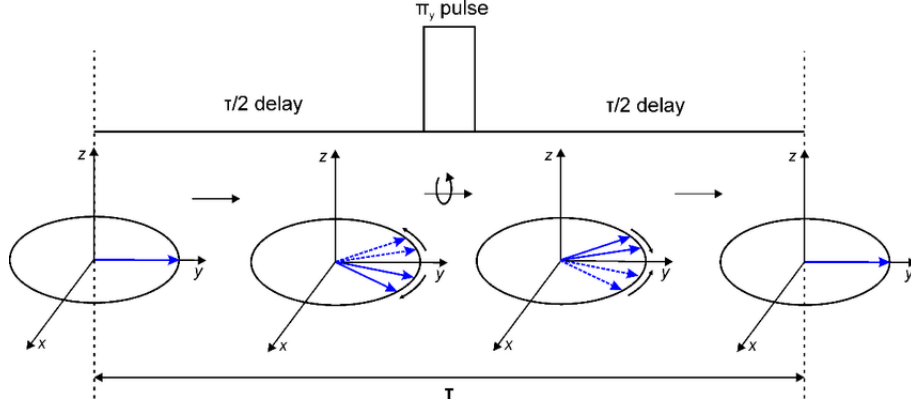


Abbildung 1: Typische Spin-Echo-Sequenz [6].

Die Methode der Carr-Purcell-Pulssequenz erlaubt eine Bestimmung von T_2 indem statt einem mehrere 180° -Pulse hintereinander geschaltet werden. Die Spin-Echos werden nach dieser Methode mit der Zeit kleiner, da sich immer mehr Spins durch \vec{B}_0 ausrichten. Es ergeben sich unterschiedliche charakteristische Relaxationszeiten für verschiedene Atome, die gemessen werden und durch die z.B. Verbindungen genauer untersucht werden können. Die Meiboom-Gill-Methode basiert auf einer ähnlichen um 90° 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 nderlichen \vec{B} resonieren. Deshalb nimmt die Echoamplitude zeitlich exponentiell mit

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

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

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

Dadurch wird der zeitliche Verlauf der transversalen Magnetisierung erweitert zu

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

Die Diffusionskonstante ergibt sich mit der Viskosität η 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, 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 2 schematisch dargestelltes NMR-Spektrometer dient zur weiteren Analyse des Induktionsstroms.

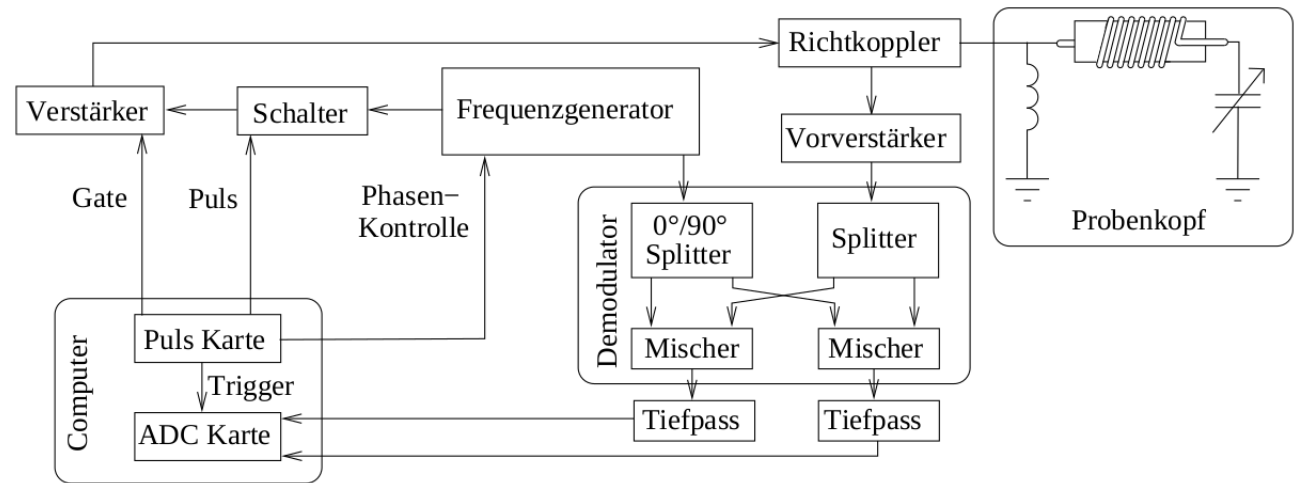


Abbildung 2: Aufbau und Blockschaltbild eines NMR-Spektrometers [1].

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 90° -Pulslänge und somit die doppelte 180° -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° -Puls gefolgt von vielen 180° -Pulsen angewandt. Die Signalbildwerte werden vom Oszilloskop gespeichert.

Zur Diffusionsmessung wird eine 90° - 180° -Pulsfolge angewandt, die z-Komponente des Feldgradienten 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 Larmorfrequenz ω_L und die Phase ϕ . Die Pulslängen des 90° und des 180° 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:

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

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

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 τ gemessen. Die Messwerte sind in Tabelle 1 zu finden.

Diese Messwerte wurden graphisch dargestellt in Abbildung 3.

Tabelle 1: Messwerte zur Bestimmung der Relaxationszeit T_1 . Es wurde die Spannungsamplitude U für verschiedene Pulsabstände τ gemessen.

τ / ms	U / V	τ / ms	U / 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

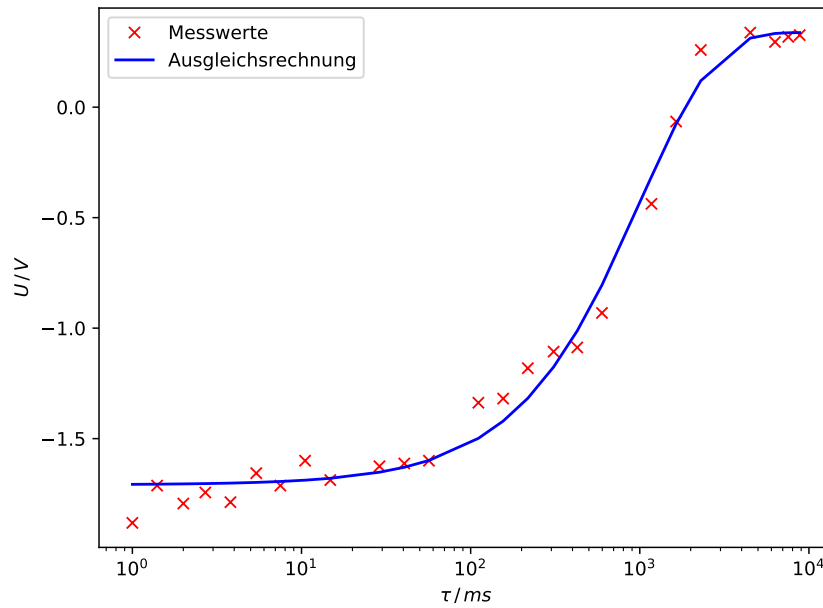


Abbildung 3: Halblogarithmische Darstellung der Messwerte mit Ausgleichsrechnung.

Mit der Gleichung (4) 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:

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

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

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

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 4 zu sehen.

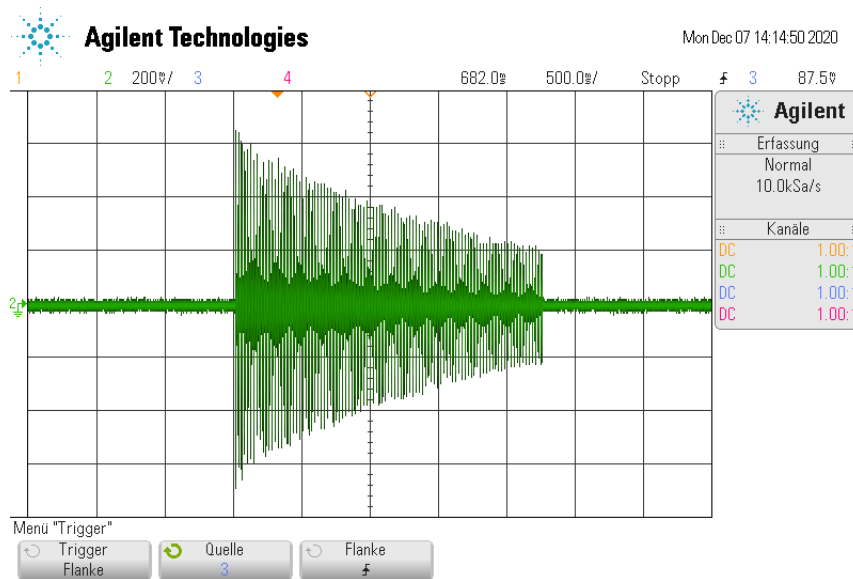


Abbildung 4: Dises Signal wurde mithilfe der Meiboom-Gill-Methode aufgenommen.

Mithilfe der Funktion `scipy.signal.find_peaks[8]` 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

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

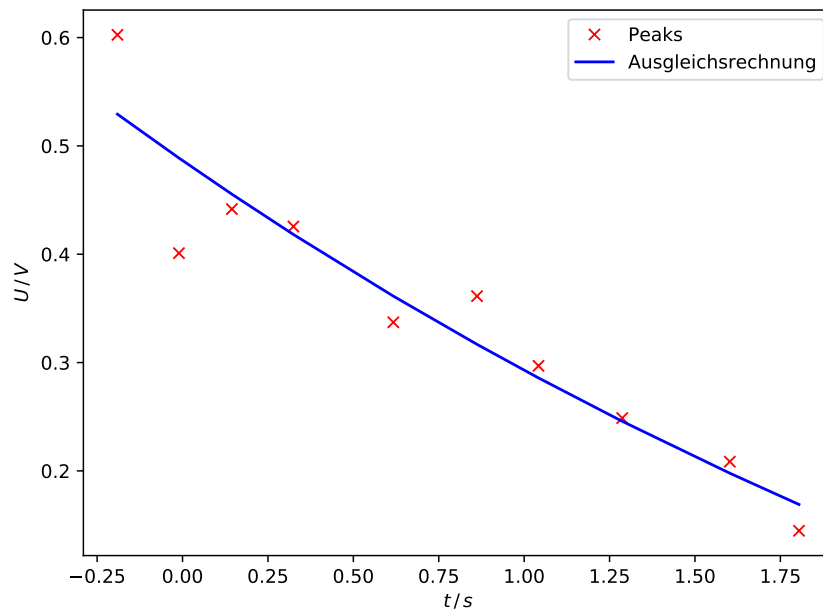


Abbildung 5: Anhand der extrahierten Peaks wurde eine Ausgleichsrechnung zur Bestimmung von T_2 durchgeführt.

erwarteten 100 Peaks extrahiert werden konnten. Die so erhaltenen Messwerte sind in Tabelle 2 aufgeführt und in Abbildung 5 graphisch dargestellt. Mit der Gleichung (3) 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:

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

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

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

3.2.2 Carr-Purcell-Methode

Um genaue Ergebnisse zu erhalten, ist eine exakte Einstellung der Pulslänge für den 180° -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 6 zu sehen ist. T_2 kann daraus nicht bestimmt werden.

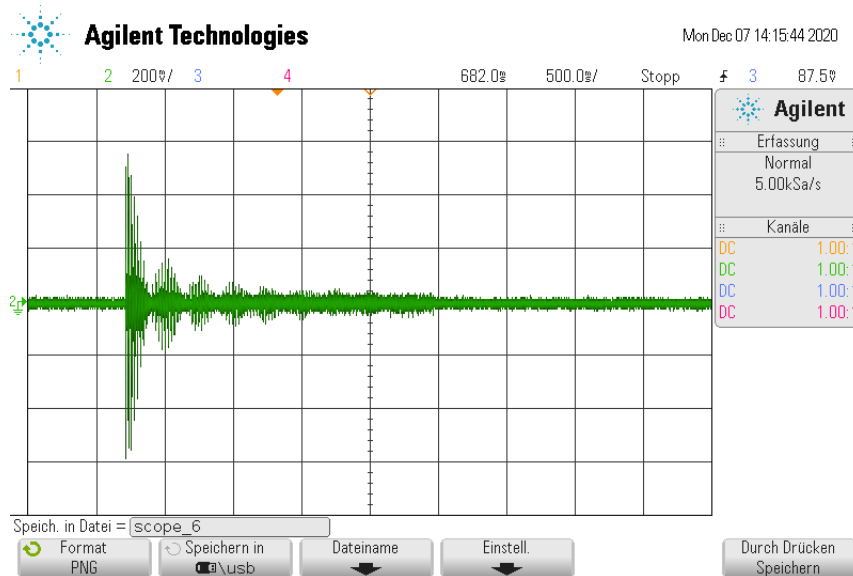


Abbildung 6: Mit der Carr-Purcell-Methode aufgenommenes Signal.

3.3 Bestimmung der Magnetfeldgradientenstärke

Zur Bestimmung der Gradientenstärke G wird das gut sichtbare Echo in Abbildung 7 fouriertransformiert.

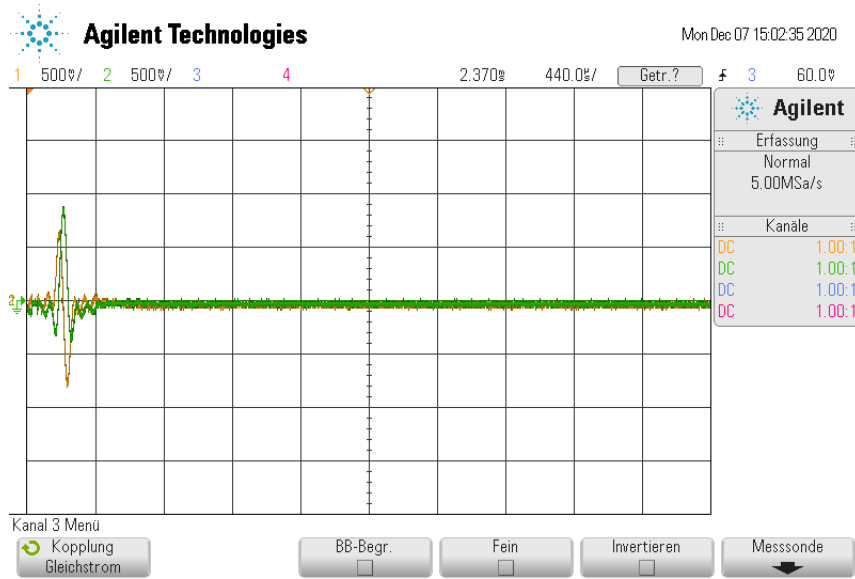


Abbildung 7: Verwendetes Echo zur Bestimmung der Magnetfeldgradientenstärke.

Die Fouriertransformation erfolgt mittels *numpy*[5] und ergibt ein Spektrum, welches in Abbildung 8 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 $d_f \approx 14040 \text{ Hz}$ 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 τ aus Tabelle 3 in Abbildung 9 graphisch dargestellt. Mit der Gleichung (7) 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 (7) folgt für die Diffusionskonstante

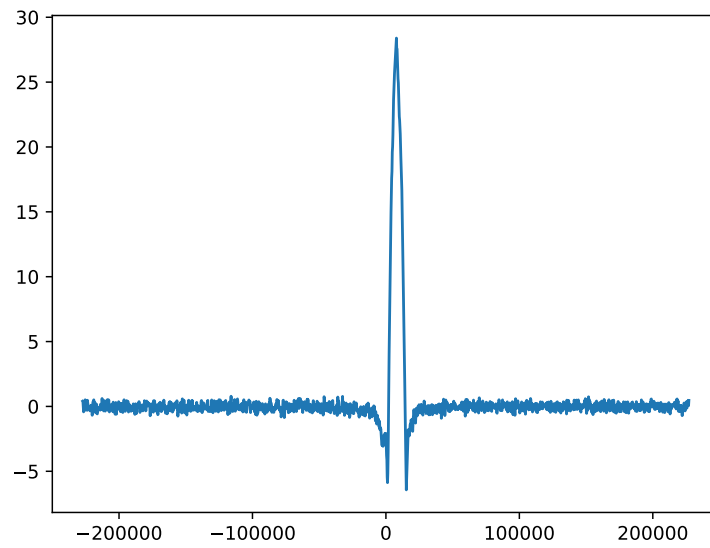


Abbildung 8: Vollständige Transformation des Echos.

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

τ / ms	U / V	τ / ms	U / 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		

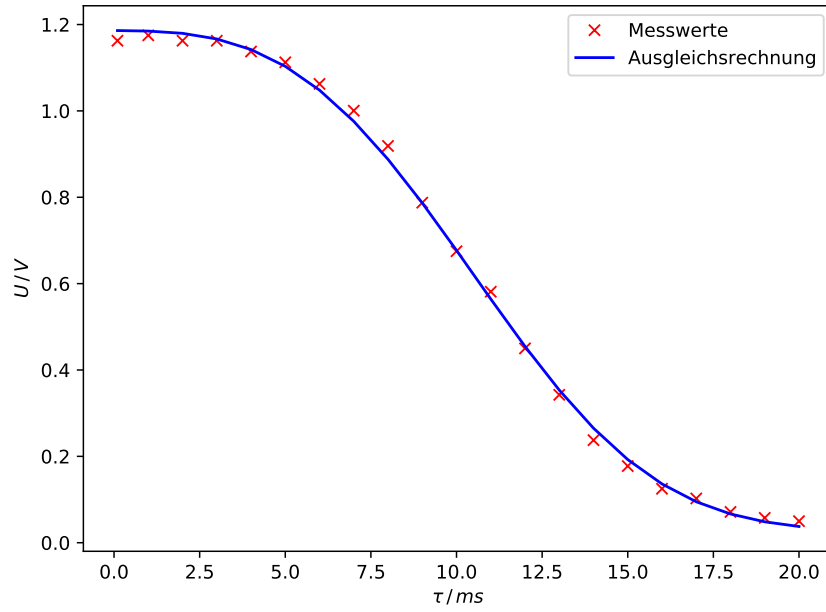


Abbildung 9: Spannungsamplitude aufgetragen gegen verschiedene Pulsabstände τ .

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

Um die τ^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 10 zu sehen.

Die Regressionsparameter ergeben sich zu

$$\begin{aligned} a &= (-0,000\,447 \pm 0,000\,017) / \text{ms}^3, \\ b &= 0,065 \pm 0,054, \end{aligned}$$

womit die τ^3 -Abhängigkeit in etwa bestätigt werden kann.

3.5 Bestimmung des Molekülradius

Der Molekülradius 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 $\eta = 890,2 \text{ }\mu\text{Pa s}$ [3] ergibt sich ein Molekülradius von

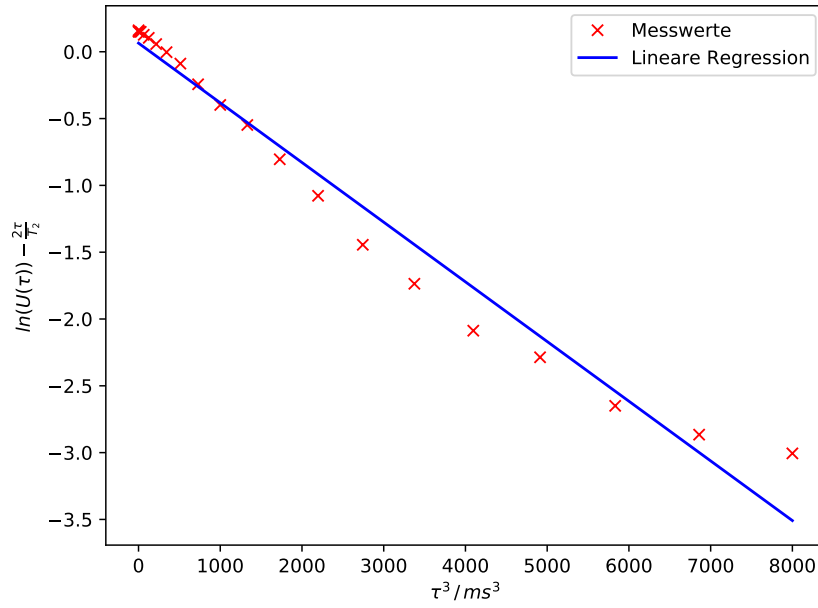


Abbildung 10: Lineare Regression zur Kontrolle der τ^3 -Abhängigkeit.

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

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 $\rho = 995 \text{ kg/m}^3$ [4] 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 [7]

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

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

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 [7]

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

liefert eine Abweichung von 30,6 %.

Abschließend wird der Moleküllradius von Wasser betrachtet: [2]

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

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

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

Dabei weicht r_{hcp} um 3 % von r_{lit} ab, woraus sich schließen lässt, dass die hcp Struktur eine gute Annahme darstellt. Die Abweichung von r_{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 τ^3 -Abhängigkeit folgt. Dies deutet auf Messfehler von D hin, was sich auch auf die Bestimmung von r auswirkt.

Literatur

- [1] TU Dortmund. *Messung von Diffusionskonstanten mittels gepulster Kernspinresonanz: Grundlagen, Wechselwirkungen, Pulsfolgen, Relaxationstheorie und Quadraturdetektion*. 2019.
- [2] John T. Edward. *Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation*. 1970. DOI: 10.1021/ed047p261.

- [3] 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.
- [4] Natinal Library of Medicine. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Water#datasheet=LCSS§ion=Solubility>.
- [5] Travis E. Oliphant. „NumPy: Python for Scientific Computing“. In: *Computing in Science and Engineering* 9.3 (2007). URL: <https://www.numpy.org>.
- [6] „Spin echo“. In: *ResearchGate* (20019). URL: https://www.researchgate.net/figure/The-spin-echo-pulse-sequence-showing-the-evolution-of-magnetization-vectors_fig23_301565192/actions#reference.
- [7] DC Chang u.a. *Spin echo studies on cellular water*. 1972.
- [8] 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.