

V 49

Messung von Diffusionskonstanten mittels gepulster Kernspinresonanz

Marius Hötting
Marius.Hoetting@udo.edu

Hubertus Kaiser
Hubertus.Kaiser@udo.edu

Durchführung: 11.06.2018

Abgabe: 20.06.2018

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	3
1.1	Einleitung	3
1.2	Allgemeine Grundlagen	3
1.2.1	Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht	3
1.2.2	Lamor-Präzession und Relaxationszeiten	3
1.2.3	HF-Einstrahlungsvorgänge und Pulse	4
1.3	Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit T_1	4
1.4	Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit T_2	5
1.4.1	Freie Induktion	5
1.4.2	Spin-Echo-Verfahren	5
1.4.3	Carr-Purcell- und Meiboom-Gill-Methode	6
1.4.4	Einfluss der Diffusion auf die Bestimmung von T_2	6
2	Fehlerrechnung	8
3	Versuchsaufbau und Durchführung	9
4	Auswertung	11
4.1	Justage der Aperratur	11
4.2	Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit T_1	11
4.3	Bestimmung der transversalen Relaxationszeit T_2	12
4.4	Bestimmung des Feldgradienten aus der Halbwertszeit	14
4.5	Ermittlung der Diffusionskonstante mit dem Spin-Echo Verfahren	14
4.6	Bestimmung der Viskosität und des Molekülradius von Wasser	15
5	Diskussion	18
	Literatur	19

1 Theorie

1.1 Einleitung

Mittels der Kernspinresonanz können Spins in einem homogenen Magnetfeld mit Hochfrequenzfeld beeinflusst werden. In diesem Versuch werden die Spins einer destillierten Wasser-Probe aus ihrem Gleichgewicht gebracht, wodurch spezifische Relaxationszeiten und die Diffusionskonstante bestimmt werden können.

1.2 Allgemeine Grundlagen

1.2.1 Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht

Wird ein externes Magnetfeld an eine Probe angelegt, beispielsweise parallel zur z-Richtung, entsteht eine makroskopische Magnetisierung der Probe. Dieses tritt auf, da die Kernspinzustände entarten und somit sich die einzelnen magnetischen Momente orientieren. Bei einem Proton mit Kernspin $I = \frac{1}{2}$ existieren, aufgrund des Zeemaneffekts, zwei Unterniveaus mit der magnetischen Quantenzahl $m = -\frac{1}{2}$ und $m = \frac{1}{2}$. Anhand der Maxwell-Boltzmann-Statistik kann eine Aussage über Besetzung der beiden Unterniveaus getroffen werden. Bei Betrachtung im thermischen Gleichgewicht fällt bei dem Besetzungsverhältnis der beiden Zustände

$$\frac{N(m)}{N(m-1)} = \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1)$$

auf, dass die Niveaus nur leicht unterschiedlich besetzt sind, da bei sehr hohen Temperaturen das Verhältnis gegen 1 konvergiert. Aus der ungleichen Besetzung resultiert eine Kernspinpolarisation, wodurch sich aus den einzelnen magnetischen Momenten μ_i eine makroskopische Gesamtmagnetisierung der Probe

$$M_0 = \frac{1}{4} \mu_0 \gamma^2 \frac{\hbar^2}{k_B} N \frac{B_0}{T} \quad (2)$$

einstellt. Dabei steht μ_0 für die Permeabilität des Vakuums, γ für das gyromagnetische Verhältnis und N für die Anzahl der magnetischen Momente pro Volumeneinheit.

1.2.2 Larmor-Präzession und Relaxationszeiten

Wird durch Einstrahlung von Hochfrequenzquanten der Übergang in das höhere Niveau ermöglicht, entsteht ein Ungleichgewicht im Besetzungsverhältnis. Dadurch wirkt ein Drehmoment D welches zu Präzessionsbewegung um die z-Achse führt. In einem Ein-Teilchen-System wird die Präzession mit der Kreisfrequenz

$$\omega_L = \gamma B_0, \quad (3)$$

der sogenannten Larmorfrequenz, unendlich lange fortgesetzt. Wird jedoch ein Viel-Teilchen-System betrachtet, relaxiert der Spin aufgrund von Wechselwirkungen zurück in sein Gleichgewichtszustand. Die vorliegende Dynamik wird durch die Blochschen Differentialgleichungen

beschrieben:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (4)$$

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma B_0 M_y - \frac{M_x}{T_2} \quad (5)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma B_0 M_x - \frac{M_y}{T_2} \quad (6)$$

Die Relaxationszeit T_1 wird auch longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit genannt. Zum einen beschreibt sie also Veränderung parallel zur Feldrichtung und zum anderen die Zeit die benötigt wird bis freigewordene Kernspinenergie in Gitterschwingungen umgesetzt sind. Im Gegensatz dazu wird T_2 als transversale oder Spin-Spin-Relaxationszeit bezeichnet, da diese Veränderungen senkrecht zum anliegenden Feld beschreibt und verantwortlich ist für die Abnahme der senkrechten Magnetisierung, die durch Spin-Wechselwirkungen zustande kommen.

1.2.3 HF-Einstrahlungsvorgänge und Pulse

Zur Bestimmung der Zeitkonstanten wird ein HF-Feld senkrecht zur Probe angelegt. Weiterhin sei die Magnetfeld parallel zur z-Achse ausgerichtet, sodass gilt:

$$\vec{B}_{HF} = 2\vec{B}_1 \cos(\omega t) \quad (7)$$

Das HF-Feld, aufgeteilt in zwei zirkular polarisierte Felder, rotiert mit der Frequenz ω und $-\omega$. Gilt $\omega_L \approx \omega$, so ist der Betrag von $-\omega$ zu vernachlässigen. Durch einen Koordinatenwechsel in das rotierende System, ist für den Beobachter im System das B -Feld konstant und die Einheitsvektoren zeitabhängig. Somit führt die Magnetisierung eine Präzession um die B_1 -Achse aus. Beträgt die Einstrahlungszeit des HF-Feldes nun $\Delta t_{90} = \frac{\pi}{2\gamma B_1}$, verschwindet die z-Komponente, was bedeutet, dass die Magnetisierung in die x - y -Ebene gedreht wurde. Ein weiterer $\Delta t_{180} = \frac{\pi}{\gamma B_1}$ Puls führt dazu, dass die Magnetisierung in die $-z$ -Richtung klappt.

1.3 Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit T_1

Zur Bestimmung von T_1 wird zuerst ein 180° -Puls genutzt, der die Magnetisierung aus ihrer parallelen Lage zum B -Feld in eine antiparallele Ausgangslage versetzt. Trotz des Impulses existiert weiterhin nur eine z-Komponente. Erst nach einer Zeit τ , in der die Magnetisierung langsam wieder in Richtung ihrer Ausgangslage relaxiert, erhält diese auch x - und y -Komponenten. Durch einen 90° -Puls wird dann die sich verkleinernde z -Komponente in die x - y -Ebene projiziert, wodurch in die HF erzeugende Spule (siehe Kapitel 3) eine Spannung induziert wird. Mit den Blochschen Gleichungen ergibt sich somit die zeitabhängige Magnetisierung

$$M(\tau) = M_0(1 - 2 \exp(-\tau/T_1)) . \quad (8)$$

In Abbildung 1 ist der Verlauf der zuvor beschriebenen Gleichung dargestellt.

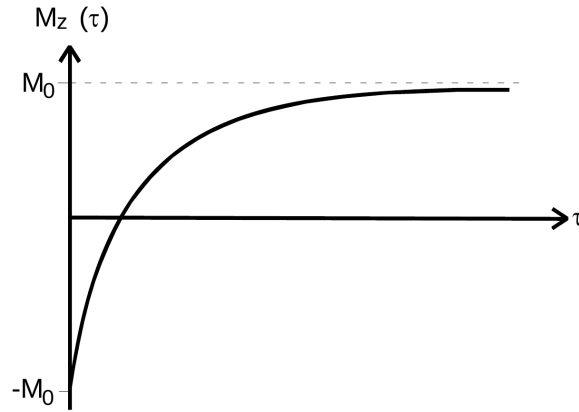


Abbildung 1: Verlauf der Relaxationszeit T_1 .

1.4 Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit T_2

1.4.1 Freie Induktion

Die Magnetisierung wird durch einen Δt_{90} -Puls aus der Gleichgewichtslage in die x-y-Ebene gelenkt, in der die Präzessionsbewegung eine Induktionsspannung in der probenumschließenden Spule erzeugt. Von da aus relaxiert diese wieder in ihre Ausgangslage zurück. Dieser Vorgang wird als Freie Induktion (FID) bezeichnet. Mit diesem Verfahren kann jedoch nicht zur Bestimmung von T_2 verwendet werden, da es zu einer Dephasierung der Spins kommt. Grund dafür ist zum einen die Dipolwechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn und zum andere die Inhomogenität der Polschuhe, wodurch die Spins schneller oder langsamer als die Larmorfrequenz rotieren.

1.4.2 Spin-Echo-Verfahren

Dieses Verfahren baut auf der freien Induktion auf, jedoch wird durch einen weiteren HF-Puls der Dephasierung entgegen gewirkt. Zu Beginn wird die Magnetisierung erneut mit einem Δt_{90} -Puls in die x-y-Ebene ausgelenkt, in der die Spins beginnen mit leicht unterschiedlichen Frequenzen und Umlaufrichtungen zu rotieren. Nach einer Zeit T ist die Auffächerung der Spins so groß, dass in der Spule kein Induktionssignal gemessen werden kann. Nach dem Zeitraum τ wird ein Δt_{180} -Puls genutzt um die Spins um 180° zu drehen. Somit laufen die Spins ab diesem Zeitpunkt wieder zusammen. Die Spins die zuvor mit einer im Betrag höheren Frequenz umgelaufen sind, haben ebenfalls eine längere Strecke in selber Zeit zurückgelegt, wie die langsameren Spins. Nach einem weiteren Zeitraum τ sind somit alle Spins für einen Augenblick in Phase und induzieren eine Spannung. Der zuvor beschriebene Ablauf ist in Abbildung 2 graphisch dargestellt.

Der Nachteil der Methode besteht darin, dass bei größerem Impulsabstand τ die Echosignalamplitude sinkt. Verursacht wird dieses durch die Dephasierung. Nach dem ersten Δt_{90} -Puls treten irreversible Dephasierungen durch Spinwechselwirkungen auf, die somit das Echosignal vermindern. Durch die Variation von τ und der Beziehung

$$M_y(t) = M_0 \exp(-t/T_2), \quad (9)$$

die die Echoamplitude in Abhängigkeit des Pulsabstand beschreibt, ist T_2 zu bestimmen.

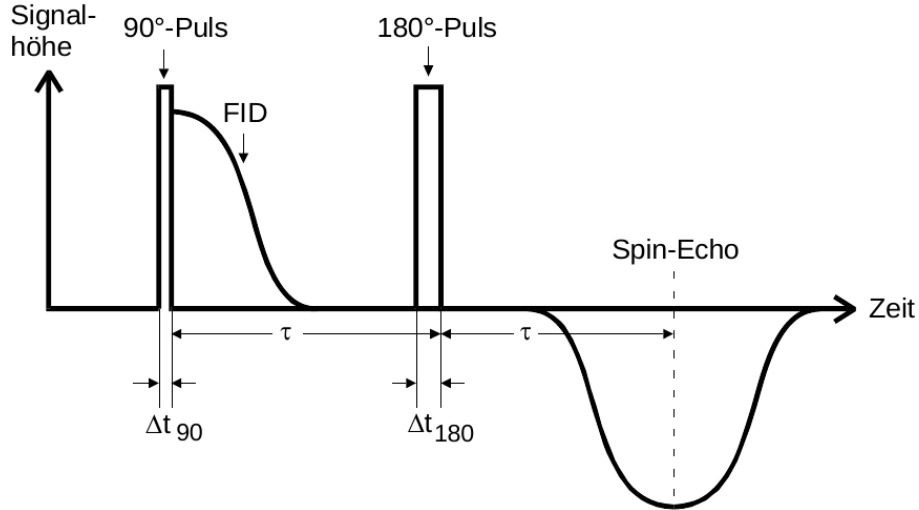


Abbildung 2: Skizze des Spin-Echo-Verfahrens.

Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass es erforderlich ist nach jeder Echo-Messung zu warten, bis die Gleichgewichtsmagnetisierung wieder hergestellt ist. Dies führt zu Wartezeiten im Sekundenbereich.

1.4.3 Carr-Purcell- und Meiboom-Gill-Methode

Die Carr-Purcell-Methode verringert die zuvor beschriebene Wartezeit, indem nach dem initialen Δt_{90} -Puls in 2τ -Abständen mehrere Δt_{180} -Pulse verwendet werden. Die Zeitkonstante T_2 kann somit erneut mit Gleichung (9) bestimmt werden. Der Nachteil der Methode besteht darin, dass bei nicht exakter Justage des Δt_{180} -Pulses die Spins bei jedem Puls ein wenig aus der x - y -Ebene verschoben werden, sodass sich der Fehler nach und nach aufaddiert. Schlussendlich führt dieses zu einer zu kleinen Zeitkonstante T_2 .

Um diesen Fehler zu kontrollieren und die Addition des selbigen zu verhindern kann die Meiboom-Gill-Methode verwendet werden. Der Unterschied zur Carr-Purcell-Methode besteht darin, dass die Δt_{180} -Pulse um 90° phasenverschoben werden im Gegensatz zum Δt_{90} -Puls. Die Drehungen finden somit in der y -Ebene statt. Der Fehler δ der beim ersten Δt_{180} -Puls verursacht wird, wird durch den zweiten korrigiert und somit die Spins zurück in die x - y -Ebene verlagert. Somit spiegelt jedes zweite Echo die korrekte, nicht fehlerbehaftete Höhe wieder.

1.4.4 Einfluss der Diffusion auf die Bestimmung von T_2

In Flüssigkeiten kommt es zur Diffusion infolge von brownischer Molekularbewegung. Diese verursacht, dass die Spins sich aufgrund der inhomogenen Magnetfeldstärke in andere Bereiche bewegen. Somit wird die Larmorfrequenz ortabhängig und das Spinecho nimmt schneller ab. Durch Berücksichtigung der Diffusion ergibt sich

$$M_y(t) = M_0 \exp(-t/T_2) \exp(-1/12 D \gamma^2 G^2 t^3), \quad (10)$$

wobei G den Feldgradienten widerspiegelt. Um die Gültigkeit der Formel zu gewährleisten ist sicherzustellen, dass die Diffusionszeit groß gegen die Relaxationszeit T_2 gewählt wird. Um die

Diffusionskonstante D zu bestimmen muss gelten

$$T_3^2 \gg \frac{12}{D\gamma^2 G^2}, \quad (11)$$

sodass der Diffusionsterm in Gleichung (10) dominiert.

2 Fehlerrechnung

Dieses Kapitel listet kurz und bündig die benötigten und aus den Methoden der Statistik bekannten Formeln für die Fehlerrechnung auf. Die Schätzung der Standardabweichung ist

$$\Delta X = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} . \quad (12)$$

Der Mittelwert ist

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (13)$$

Der Fehler des Mittelwertes ist

$$\Delta \bar{X} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} . \quad (14)$$

Für fehlerbehaftete Größen, die auch in folgenden Formeln verwendet werden, muss die Fehlerfortpflanzung nach Gauß berücksichtigt werden.

$$\Delta f = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial X_i} \right)^2 \cdot (\Delta X_i)^2} \quad (15)$$

Bei der linearen Regressionsrechnung sind die Parameter m und b der Ausgleichsgerade $y = mx + b$ wie folgt gegeben:

$$m = \frac{\overline{xy} - \bar{x} \cdot \bar{y}}{\overline{x^2} - \bar{x}^2} \quad b = \bar{y} - m\bar{x} . \quad (16)$$

Dabei sind x_i und y_i linear abhängige Messgrößen. Der Fehler dieser Parameter wiederum errechnet sich aus

$$\sigma_m^2 = \frac{\sigma^2}{n(\overline{x^2} - \bar{x}^2)} \quad \sigma_b^2 = \frac{\sigma^2 \bar{x}^2}{n(\overline{x^2} - \bar{x}^2)} . \quad (17)$$

Relative Abweichungen einer Messgröße x gegenüber Literaturwerten x_{Lit} werden nach der Vorschrift

$$R_x = \frac{x - x_{\text{Lit}}}{x_{\text{Lit}}} \quad (18)$$

berechnet.

3 Versuchsaufbau und Durchführung

Der in diesem Experiment verwendete Versuchsaufbau ist in Abbildung 3 dargestellt.

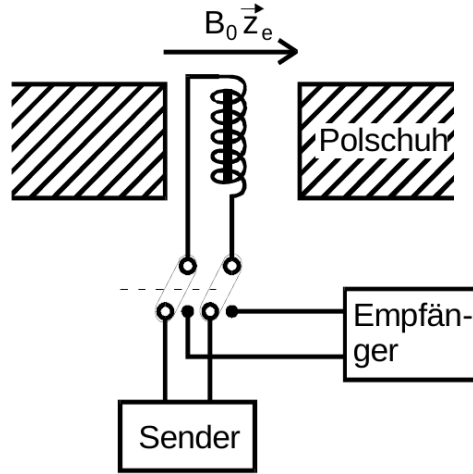


Abbildung 3: Skizze des Messaufbaus.

Der Elektromagnet erzeugt das konstante Magnetfeld in z -Richtung. Im annähernd homogenen Magnetfeld befindet sich die Probe in Mitten einer Spule. Durch ein HF-Signal entsteht somit ein Wechselfeld in x -Richtung. Als Empfängergerät wird ein Oszilloskop verwendet, welches die beiden transversalen Komponenten der Magnetisierung anzeigt.

Zu Beginn erfolgt die Justage. Dafür wird eine Kupfersulfat-Lösung verwendet, welches eine deutlich kürzere Relaxationszeit aufweist, sodass der Einstellvorgang beschleunigt werden kann. Es werden die folgenden Parameter verwendet:

$$\text{A-Puls} = 2 \mu\text{s} \quad (19)$$

$$\text{Wiederholzeit } P = 0,5 \text{ s} \quad (20)$$

$$\text{Frequenz } \nu = 21,7 \text{ MHz} \quad (21)$$

Ausgehend von diesen Startparametern wird die Amplitude des FID (Free Induction Decay) mit Hilfe der Frequenz, Phase und Pulslänge iterativ maximiert. Anschließend wird die Probe gegen destilliertes Wasser ausgetauscht und die Einstellungen überprüft und wenn nötig nochmals variiert.

In der ersten Messungen wird die Zeitkonstante T_1 ermittelt, indem ein Δt_{180} -Puls und dann ein Δt_{90} -Puls erzeugt wird. Die Amplitude des entstehenden Echos wird am Oszilloskop abgelesen. Dieser Vorgang wird für verschiedene Impulsabstände τ wiederholt.

Für die Bestimmung der Zeitkonstante T_2 , wird die Meiboom-Gill-Methode genutzt. Dafür wird zum einen die Pulsreihenfolge verändert und zum anderen die Anzahl der Pulse $B = 100$ gewählt. Der auf dem Oszilloskop dargestellte exponentielle Abfall der Amplitude wird auf einem USB-Stick gespeichert.

Zur analyse der Diffusionskontante wird der z -Gradient maximiert, sodass eine maximale Inhomogenität erreicht wird. Mit dem Spin-Echo-Verfahren wird dann ein Echo erzeugt ($B = 1$) und dessen Amplitude erneut am Oszilloskop abgelesen. Aufgrund der verstärkten Diffusion kann das Echo nur für $\tau < 30 \text{ ms}$ untersucht werden. Zudem wird ein Abbild der Messung erneut auf einem USB-Stick gespeichert, um die Halbwertsbreite des Echos zu ermitteln.

Zuletzt ist die Viskosität von Wasser mit Hilfe eines Viskosimeter bei Raumtemperatur zu bestimmen. Dafür wird der Zeitraum gemessen indem eine bestimmte Menge Wasser eine markierte Strecke im Viskosimeter zurücklegt.

4 Auswertung

4.1 Justage der Apperratur

Zuerst werden die Parameter an dem NMR-Spektrometer so eingestellt, dass das Signal des freien Induktionszerfall möglichst groß ist. Dafür wird als Probe Wasser mit Kupfersulfat verwendet. Es ergeben sich folgende Paramter:

$$f = 2169380 \text{ Hz} \quad (22)$$

$$p = 3^\circ \quad (23)$$

$$A_{\text{puls}} = 4.50 \mu\text{s} \quad (24)$$

$$B_{\text{puls}} = 10.44 \mu\text{s} \quad (25)$$

$$\tau = 10 \mu\text{s} \quad (26)$$

$$P = 500 \mu\text{s} \quad (27)$$

4.2 Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit T_1

Zur Bestimmung der Relaxationszeit T_1 wird eine Probe mit destillierten Wasser verwendet und die Justage der Versuchsapperatur wird für diese Probe angepasst. Die Messung von T_1 wird wie im Kapitel ?? beschrieben durchgeführt, es ergeben sich folgende Messerwerte für $\tau[\text{ms}]$ und $U(\tau)[\text{mV}]$

Tabelle 1: Messwerte der Spannung in Abhängigkeit der Zeit

$\tau[\text{ms}]$	$U(\tau)[\text{mV}]$
10	755
20	745.5
30	720
40	705
50	695
60	680
70	670
80	662.5
90	655.5
100	647.5
150	610
200	582.5
250	550
750	290
1000	185
1250	85
1500	-250
1750	-295
2000	-375
3000	-520
4000	-730
5000	-772.5

Der erwartete Verlauf der Spannung wird durch die Formel:

$$U(\tau) = U_0 \cdot (1 - 2 \cdot e^{\tau/T_1}) \quad (28)$$

gegeben.

Es wird eine Funktionsanpassung durchgeführt um das T_1 zu bestimmen. Der Verlauf der Messdaten mit entsprechendem Fit sind in Abbildung 4 dargestellt.

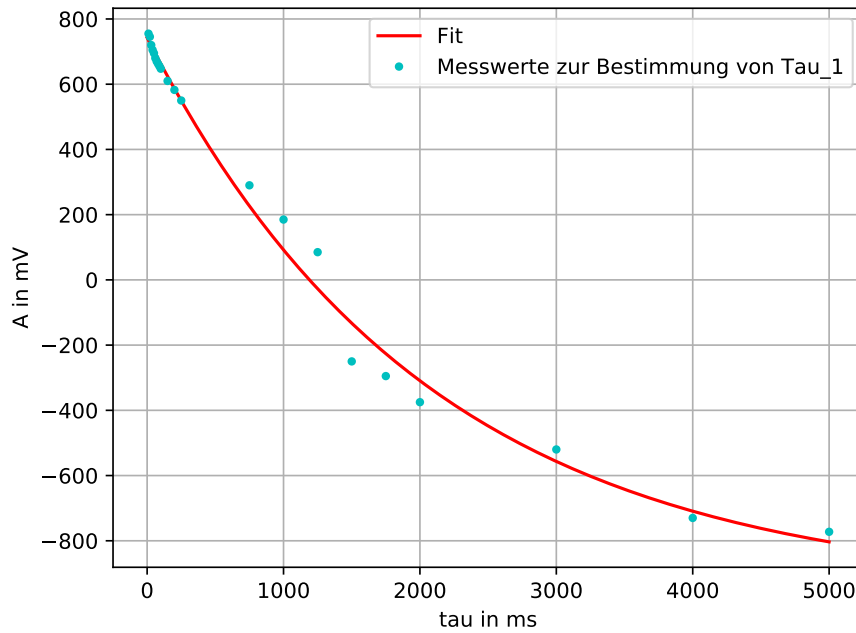


Abbildung 4: Messwerte und Darstellung der Fitergebnisse zur Berechnung der longitudinalen Komponente T_1

Dabei ergeben sich der folgende Wert für T_1 :

$$T_1 = 2.1 \pm 0.2 \text{ s}$$

4.3 Bestimmung der transversalen Relaxationszeit T_2

Die Ermittlung von T_2 erfolgt mittels Meiboom-Gill Methode, welche in Kapitel 1 erläutert wird. Es werden die Längen der Pulse A und B vertauscht. Es werden 100 B -Pulse erzeugt und die Messwerte der Maxima für die geradzahligen B -Pulse, welche in der Tabelle 2 angegeben sind, gespeichert.

Zur Bestimmung von T_2 wird eine Funktionsanpassung an die Messwerte für den Spannungsverlauf angefertigt. Es wird ein exponentieller Abfall für die Spannung erwartet, welcher durch die Formel:

$$U(\tau) = U_0 e^{-\tau/T_2} + U_{\text{offset}} \quad (29)$$

Tabelle 2: Messwerte der Spannung in Abhängigkeit der Zeit

$\tau[\text{ms}]$	$U(\tau)[\text{V}]$
0.0005	-0.619633
0.0405	-0.559332
0.0805	-0.547271
0.1205	-0.49099
0.1605	-0.49903
0.2005	-0.458829
0.2405	-0.47893
0.2805	-0.47491
0.3205	-0.458829
0.3605	-0.442749
0.4005	-0.446769
0.4405	-0.414608
0.4805	-0.430688
0.5205	-0.402548
0.5605	-0.398528
0.6005	-0.426668
0.6405	-0.370387
0.6805	-0.370387
0.7205	-0.358327
0.7605	-0.370387
0.8005	-0.358327
0.8405	-0.350286
0.8805	-0.350286
0.9205	-0.326166
0.9605	-0.318126
1.0005	-0.302045
1.0405	-0.330186
1.0805	-0.306065
1.1205	-0.294005
1.1605	-0.298025
1.2005	-0.285965
1.2405	-0.265864
1.2805	-0.269884
1.3205	-0.261844
1.3605	-0.261844
1.4005	-0.253804
1.4405	-0.225663
1.4805	-0.245764
1.5205	-0.225663
1.5605	-0.233704
1.6005	-0.226166
1.6405	-0.233704
1.6805	-0.221643
1.7205	-0.225663
1.7605	-0.201543
1.8005	-0.209583
1.8405	-0.181442
1.8805	-0.185462
1.9205	-0.193503
1.9605	-0.189482

beschrieben wird. Der Fit , vgl. Abbildung 5, liefert folgende Werte für die Fitparameter

$$\begin{aligned}U_0 &= (-0.5 \pm 0.03) \text{ V} \\T_2 &= (1.4 \pm 0.2) \text{ s} \\U_{\text{offset}} &= (0.06 \pm 0.03) \text{ V}\end{aligned}$$

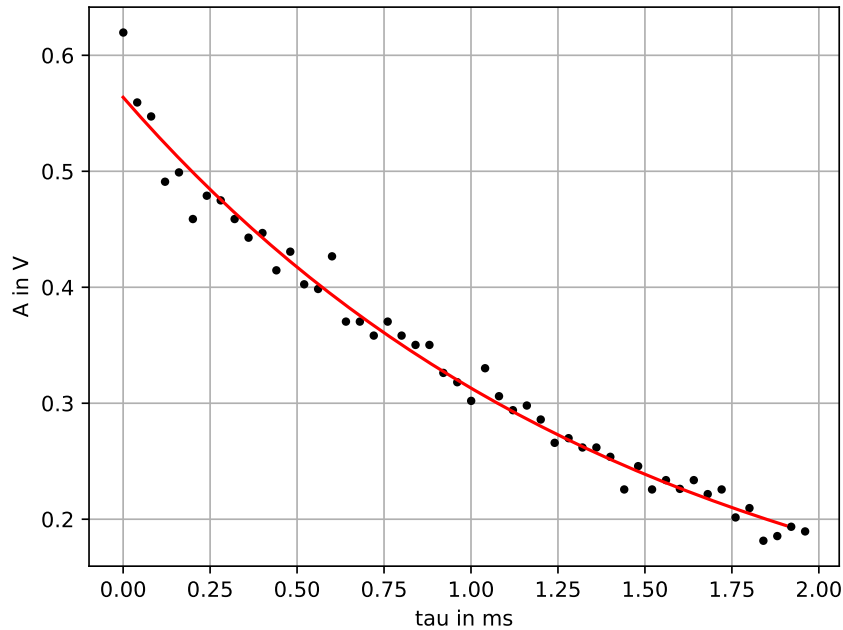


Abbildung 5: Messwerte und Darstellung der Fitgergebnisse zur Berechnung der transversalen Relaxationszeit T_2

4.4 Bestimmung des Feldgradienten aus der Halbwertszeit

Der Feldgradient lässt sich mit der Breite des Echopulses durch die Formel

$$\frac{d\gamma G t_{1/2}}{4} = 2.2$$

bestimmen. Der Probendurchmesser $d = 4.4\text{mm}$ und das gyromagnetische Verhältnis $\gamma = 42.58\text{MHzT}^{-1}$ sind bekannt. Die Bestimmung der Halbwertszeit anhand des Echopulses ist in Abbildung 6 abgebildet.

Die Halbwertszeit beträgt $t_{1/2} = 11.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}$, sodass nun für den Feldgradienten folgt:

$$G = -0.41 \text{ Tm}^{-1}$$

4.5 Ermittlung der Diffusionskonstante mit dem Spin-Echo Verfahren

Die Bestimmung der Diffusionskonstante erfolgt mit dem Spin-Echo Verfahren, die dafür aufgenommenen Messwerte finden sich in der Tabelle ??, bzw. die graphische Darstellung in Abbildung

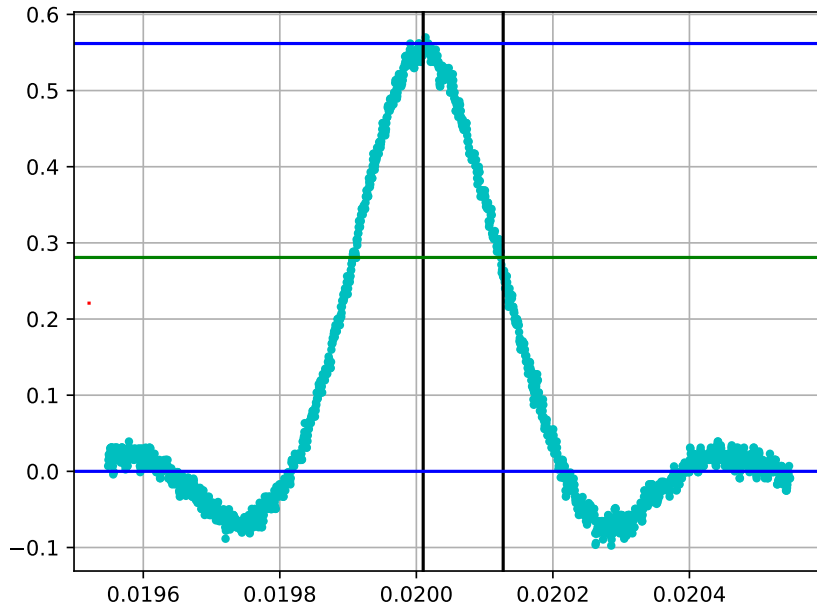


Abbildung 6: Bestimmung der Halbwertszeit mit Hilfe des Spannungspulses. Der Abstand zwischen den schwarzen Linien kennzeichnet die Spanne der Halbwertszeit

7. Auf die Messwerte wird ein Fit der Funktion

$$U(\tau) = U_0 e^{-\tau/T_2} e^{-c\tau^3} + U_{\text{offset}}$$

angewendet. Es ergeben sich für die Fitparameter:

$$U_0 = (0.7 \pm 0.2) \text{ V},$$

$$c = (33 \pm 0.033) \cdot 10^5 / \text{s}^3.$$

Die Diffusionskonstante kann aus dem Fitparameter c berechnet werden:

$$c = \frac{D\gamma^2 G^2}{12} \rightarrow D = \frac{12c}{\gamma^2 G^2} = (1.37 \pm 0.09) \cdot 10^{-9} / \text{s}$$

4.6 Bestimmung der Viskosität und des Molekylradius von Wasser

Zur Messung der Viskosität wird ein Ubbelohde Viskosimeter verwendet, wodurch durch eine einfache Zeitmessung die Viskosität bestimmt werden kann. Die gemessene Zeit die das Wasser braucht um durch die Kapillare zu fließen beträgt $t = 931 \text{ s}$, welches sich mit der Formel für dieses Viskosimeter in eine Viskosität umrechnen lässt:

$$\eta = \alpha \rho (t - \delta).$$

Die Dichte der Flüssigkeit beträgt hier mit $\rho = 0.997 \approx 1 \text{ g/cm}^3$, sodass für die die Eichkonstante der Apparatur den wesentlichen Anteil der Viskosität ausmacht. Das δ ist eine Korrekturglied

Tabelle 3: Messwerte der Spannung in Abhängigkeit der Zeit

$\tau[\text{ms}]$	$U(\tau)[\text{mV}]$
5	700
7.5	685
9	660
10	630
12	590
14	540
16	410
18	350
20	278
22	213
23	175
24	138.5
25	130.6
26	98.125
27	81.25
28	72.5
29	58.75
30	51.875
31	45

und beträgt hier $\delta = 0.5 \text{ s}$, für die Viskosität folgt, unter der Annahme das die Zeit auf 1s genau bestimmt werden konnte:

$$\eta = (0.949 \pm 1) \text{ mPa s}$$

Mit Hilfe der Viskosität lässt sich der Molekülradius r von Wasser berechnen:

$$r = \frac{kT}{6\pi D\eta} = (1.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

Hierfür wird eine Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ angenommen.

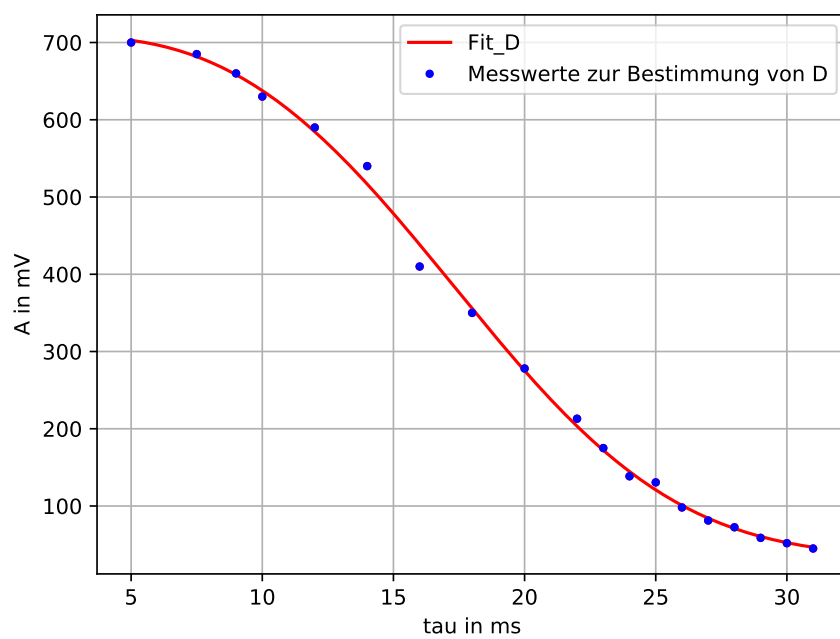


Abbildung 7: Fit zur Bestimmung der Diffusionskonstante

5 Diskussion

Die transversal und longitudinal Komponente der Relaxationszeit konnten mit kleinen Fehler bestimmt werden:

$$(T_1 = 2.1 \pm 0.2) \text{ s} \quad T_2 = 1.4 \pm 0.2) \text{ s}$$

Die Messwerte weisen eine gute Übereinstimmung, bis ein einzelne Ausreißer, mit den Fit auf. Der bestimmte Feldgradient $G = -0.41$ liegt unter dem erwarteten Wert, von $\approx G = -1 \text{ Tm}^{-1}$. Sodass die damit bestimmte Diffusionskonstante große Abweichungen $\approx 53 \%$ vom Literaturwert $D_{\text{lit}} = 2.1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [1].

Der Verleichen der bestimmten Viskosität ($\eta = 0.949$) mPa s mit dem Theoriewert ($\eta = 0.890$) mPa s [2] zeigt eine Abweichung von $\approx 18 \%$ eine leichte Abweichung.

Der berechnete Radius des Wassermoleküls $(1.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-11} \text{ m}$ lässt sich mit einer Abschätzung zum Molekülradius, welche nur von der Dichte, dem Molekulargewicht $m = 18.01528 \text{ g/mol}$ [2] und der Annahme der dichten hexagonalen Kugelpackung abhängt. Für die dichte Kugelpackung wird $n = 74\%$ verwendet, es ergibt sich für die Abschätzung des Molekülradius:

$$R = \left(\frac{3m}{4\pi\rho \cdot 0.74} \right)^{1/3} \approx 2.13 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

Der berechnete Wert und die Abschätzung des Radius R weisen einen Größenordnung Unterschied auf. Diese könnte auf sich durch die ungenauen Werte für die Diffusionskonstante und auf den Feldgradienten zurückführen lassen. Des Weiteren wird hier nur eine Abschätzung des Radius R vorgenommen. Dennoch sollte das Ergebnis in der selben Größenordnung liegen.

Literatur

- [1] Allan J. Easteal, William E. Price und Lawrence A. Woolf. „Diaphragm cell for high-temperature diffusion measurements. Tracer Diffusion coefficients for water to 363 K“. In: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 85 (5 1989), S. 1091–1097. DOI: 10.1039/F19898501091. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/F19898501091>.
- [2] *Tabbelsammlung Chemie*. Mai 2017. URL: https://de.wikibooks.org/wiki/Tabellensammlung_Chemie/_Stoffdaten_Wasser.