

# **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

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Theorie</b>	<b>3</b>
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
<b>2</b>	<b>Fehlerrechnung</b>	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>Versuchsaufbau und Durchführung</b>	<b>9</b>
<b>4</b>	<b>Durchführung</b>	<b>11</b>
<b>5</b>	<b>Auswertung</b>	<b>12</b>
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>13</b>

# 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  $\mu_i$  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  $\mu_0$  für die Permeabilität des Vakuums,  $\gamma$  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  $\omega$  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  $180^\circ$ -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  $\tau$ , in der die Magnetisierung langsam wieder in Richtung ihrer Ausgangslage relaxiert, erhält diese auch  $x$ - und  $y$ -Komponenten. Durch einen  $90^\circ$ -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.

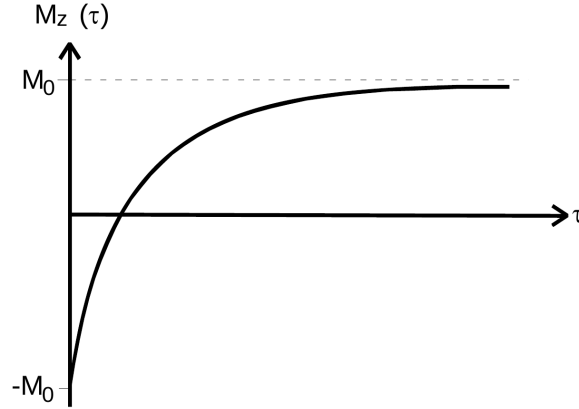


Abbildung 1: Verlauf der Relaxationszeit  $T_1$ .

## 1.4 Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit $T_2$

### 1.4.1 Freie Induktion

Die Magnetisierung wird durch einen  $\Delta t_{90}$ -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  $\Delta t_{90}$ -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  $\tau$  wird ein  $\Delta t_{180}$ -Puls genutzt um die Spins um  $180^\circ$  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  $\tau$  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 Pulsabstand  $\tau$  die Echosignalamplitude sinkt. Verursacht wird dieses durch die Dephasierung. Nach dem ersten  $\Delta t_{90}$ -Puls treten irreversible Dephasierungen durch Spinwechselwirkungen auf, die somit das Echosignal vermindern. Durch die Variation von  $\tau$  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.

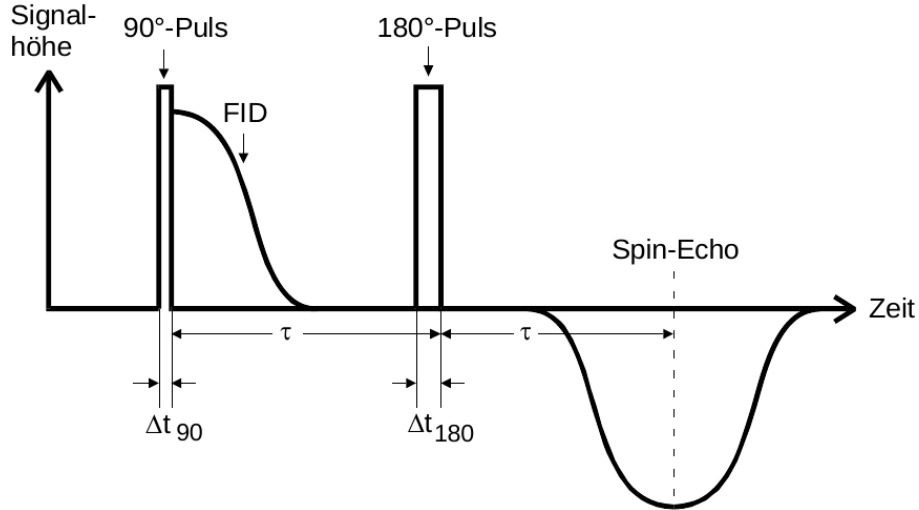


Abbildung 2: Skizze des Spin-Echo-Verfahrens.

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  $\Delta t_{90}$ -Puls in  $2\tau$ -Abständen mehrere  $\Delta t_{180}$ -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  $\Delta t_{180}$ -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  $\Delta t_{180}$ -Pulse um  $90^\circ$  phasenverschoben werden im Gegensatz zum  $\Delta t_{90}$ -Puls. Die Drehungen finden somit in der  $y$ -Ebene statt. Der Fehler  $\delta$  der beim ersten  $\Delta t_{180}$ -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  $x_{\text{Lit}}$  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.

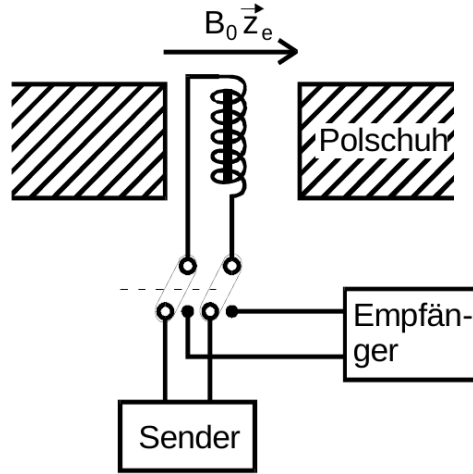


Abbildung 3: Skizze des Messaufbaus.

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  $\Delta t_{180}$ -Puls und dann ein  $\Delta t_{90}$ -Puls erzeugt wird. Die Amplitude des entstehenden Echos wird am Oszilloskop abgelesen. Dieser Vorgang wird für verschiedene Impulsabstände  $\tau$  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 Durchführung**

## **5 Auswertung**

## 6 Diskussion