

V49

Gepulste NMR

Nico Guth

nico.guth@tu-dortmund.de

David Venker

david.venker@tu-dortmund.de

Durchführung: 14.06.2021

Abgabe: 21.07.2021

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	3
2	Theorie	3
2.1	Magnetisierung in einem konstanten, homogenen Magnetfeld	3
2.2	Magnetisierung in einem magnetischen Wechselfeld	4
2.3	Relaxationseffekte	5
2.3.1	Spin-Gitter-Relaxation	5
2.3.2	Spin-Spin-Relaxation	5
2.3.3	Feldinhomogenitäten	6
2.4	Diffusionsverhalten einer flüssigen Probe	6
2.5	Messmethoden der gepulsten NMR	7
2.5.1	Freier Induktionsfall (FID)	7
2.5.2	Quadraturdetektion	7
2.5.3	Messung von T_1	7
2.5.4	Messung von T_2	8
3	Durchführung	9
3.1	Justierung	10
3.2	Messung von T_1	10
3.3	Messung von T_2	10
3.4	Diffusionsmessung	11
4	Auswertung	11
4.1	Bestimmung von T_1	11
4.2	Bestimmung von T_2	13
4.3	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D	15
4.4	Abschließende Berechnung des Molekülradius	18
5	Diskussion	18
5.1	Vergleich von T_1	18
5.2	Diffusionskoeffizient und Molekülradius	19
	Literatur	20

1 Zielsetzung

In diesem Versuch wird die gepulste Kernspinresonanz verwendet, um den Molekülradius und den Diffusionskoeffizienten von Wasser zu bestimmen. Außerdem wird die Funktionsweise der gepulsten Kernspinresonanz kennengelernt.

2 Theorie

Die gepulste Kernspinresonanz (bzw. NMR für „nuclear magnetic resonance“) nutzt, dass Atomkerne mit einem nicht verschwindenden Kernspin an äußere Magnetfelder koppeln. Diese Wechselwirkung erzeugt eine makroskopische Magnetisierung des Materials und eine Änderung dieser Magnetisierung kann mit einer Spule gemessen werden. Dadurch können verschiedene Eigenschaften der Probe gemessen werden ohne der Probe Schaden zuzufügen.

Die gepulste Kernspinresonanz wird heutzutage in vielen Bereichen verwendet und ist besonders in der Medizin mittels der Magnetresonanztomographie (bzw. MRT) von großer Bedeutung.

2.1 Magnetisierung in einem konstanten, homogenen Magnetfeld

Ein äußeres homogenes Magnetfeld B führt bei Atomen und auch deren Kernspins zum sogenannten Zeeman-Effekt. Dabei werden die sonst in der magnetischen Quantenzahl m entarteten Energieniveaus aufgespalten mit einem Energieabstand von

$$\Delta E = \gamma \hbar B. \quad (1)$$

Hier ist γ der gyromagnetische Faktor und \hbar das Reduzierte Plancksche Wirkungsquantum. Wir beschränken uns hier auf die Betrachtung von Kernspins von $m = \pm 1/2$, also z.B. Protonen bzw. Wasserstoffkerne.

Der Kernspin kann klassisch auch als ein Drehimpuls \vec{J} angesehen werden, der ein magnetisches Moment $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$ erzeugt.

Ein Magnetfeld \vec{B} führt nun zu einem Drehmoment auf dem Kernspin von

$$\vec{D} = \frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B}. \quad (2)$$

Wenn nun das Magnetfeld homogen und konstant mit Stärke B_0 in z -Richtung zeigt, dann präzediert $\vec{\mu}$ um die z -Achse mit der sogenannten Larmorfrequenz ν_0 . Diese Frequenz kann über

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = -\frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (3)$$

berechnet werden, wobei ω_0 die Kreislarfrequentz ist.

Im thermischen Gleichgewicht stellt sich eine makroskopische Magnetisierung $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i <$ in die z -Richtung ein.

2.2 Magnetisierung in einem magnetischen Wechselfeld

Wenn nun zusätzlich zum konstanten und homogenen Magnetfeld $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)^T$ ein magnetisches Wechselfeld $\vec{B}_1 = (B_1 \sin(\omega_{\text{WF}} t), B_1 \cos(\omega_{\text{WF}} t), 0)^T$ geschaltet wird, verändert sich die Magnetisierung der Probe. Es sollte $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_{\text{WF}} \approx 0$ gewählt werden. Dieses Wechselfeld entspricht im Experiment dem gepulsten Wechselfeld, das durch eine Spule um die Probe erzeugt wird.

Es ist sinnvoll in ein rotierendes Koordinatensystem überzugehen, das eine Frequenz $\omega_{\text{RKS}} = \omega_{\text{WF}}$ besitzt. Hier ergibt sich das gesamte bzw. effektive Magnetfeld zu

$$\vec{B}_{\text{eff}} = (0, B_1, B_0 + \frac{\omega_{\text{WF}}}{\gamma})^T \quad (4)$$

und in diesem Koordinatensystem präzediert ein magnetisches Moment mit

$$\vec{\omega}_{\text{eff}} = (0, \omega_{\text{WF}}, \Delta\omega)^T. \quad (5)$$

Für die Magnetisierung entsteht so die Bewegungsgleichung

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{\text{RKS}} = (\vec{\omega}_{\text{eff}} \times \vec{M}). \quad (6)$$

Unter der Voraussetzung $\Delta\omega = 0$ präzediert also die Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem um die y -Achse mit $\omega_1 = -\gamma B_1$. Auch die einzelnen Kernspin-Momente $\vec{\mu}_i$ präzedieren um die y -Achse.

Diese Präzession kann genutzt werden, um mit einem gepulsten, also nur kurz eingeschaltetem Wechselfeld die Magnetisierung aus dem thermischen Gleichgewicht auszulenken. Ein Puls der Länge t_p dreht die Magnetisierung um den Winkel

$$\alpha = \gamma B_1 t_p \quad (7)$$

und die Pulse werden typischerweise nach diesem Winkel benannt. So dreht ein 90°_y -Puls die Magnetisierung um 90° um die y -Achse des rotierenden Koordinatensystems. Analog ist z.B. auch ein 180°_y -Puls definiert.

2.3 Relaxationseffekte

Sobald die Magnetisierung aus der thermischen Gleichgewichtslage ausgelenkt wurde und das Wechselfeld abgeschaltet wurde, fängt die Probe an wieder in ein thermisches Gleichgewicht zu relaxieren. Unter der Voraussetzung $\Delta\omega = 0$ lassen sich aus Gleichung 6 die sogenannten Bloch-Gleichungen

$$\left(\frac{dM_x}{dt}\right)_{\text{RKS}} = \left(-\frac{M_x}{T_2}\right) \quad (8)$$

$$\left(\frac{dM_y}{dt}\right)_{\text{RKS}} = \left(-\frac{M_y}{T_2}\right) \quad (9)$$

$$\left(\frac{dM_z}{dt}\right)_{\text{RKS}} = \left(-\frac{M_z - M_\infty}{T_2}\right) \quad (10)$$

ableiten, die beschreiben wie die Probe relaxiert. M_∞ ist hier die Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht und T_1 und T_2 sind Zeitkonstanten, die im Folgenden erläutert werden.

2.3.1 Spin-Gitter-Relaxation

Ohne äußeres Magnetfeld sind die Kernspin-Momente willkürlich ausgerichtet. Mit einem äußeren Magnetfeld ist die potentielle Energie eines magnetischen Dipols

$$E_{\text{pot}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (11)$$

und wird somit minimal wenn der Dipol entlang der Feldlinien ausgerichtet ist. Dies führt nun bei unserer Probe im Magnetfeld B_0 entlang der z -Achse aufgrund von thermischen Schwankungen dazu, dass die Kernspin-Momente im Mittel in eine Magnetisierung entlang der z -Achse relaxieren. Dabei wird von den Kernspin-Momenten die potentielle Energie in Gitter-Schwingungen umgewandelt. Dieser Vorgang heißt Spin-Gitter-Relaxation und wird durch die Zeitkonstante T_1 charakterisiert.

2.3.2 Spin-Spin-Relaxation

Wenn z.B. durch einen 90°_y -Puls eine Netto Magnetisierung in der xy -Ebene entsteht, wird diese mit der Zeit zerfallen. Dies geschieht weil das äußere Magnetfeld Fluktuationen aufweist, die Spins sich gegenseitig beeinflussen und somit die Phasen des präzidierenden Kernspin-Momenten auseinander laufen. Dieser Vorgang heißt Spin-Spin-Relaxation und wird durch die Zeitkonstante T_2 charakterisiert.

2.3.3 Feldinhomogenitäten

Da es in der Realität nicht möglich ist ein konstantes und homogenes Magnetfeld ohne Inhomogenitäten zu erzeugen, sind diese Feldinhomogenitäten mit zu betrachten. Die Feldinhomogenitäten werden durch einen effektive Gradienten G entlang der z -Achse beschrieben, sodass die Gleichung 3 der Larmorfrequenz um eine Korrektur

$$\delta\nu_0(z) = \frac{\gamma G z}{2\pi} \quad (12)$$

verändert wird. Dies führt dazu, dass die Kernspin-Momente wie bei der Spin-Spin-Relaxation ihre Phasenbeziehung verlieren. Der Unterschied liegt jedoch darin, dass diese durch Feldinhomogenitäten verursachte dephasierung reversibel ist, da die Kernspins näherungsweise ihren Ort im Magnetfeld nicht verlassen.

2.4 Diffusionsverhalten einer flüssigen Probe

Aufgrund von Brownscher Molekularbewegung die zu Diffusion der Moleküle führt sind die Inhomogenitäten der Larmorfrequenzen nicht mehr nur Ortsabhängig sondern auch zeitabhängig. Dies führt zu einer noch schnelleren Relaxation, die irreversibel ist. Die Diffusion wird über die Stromdichte

$$\vec{j} = -D\nabla n \quad (13)$$

beschrieben wobei D der Diffusionskoeffizient ist und n die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit ist.

Der Diffusionskoeffizient kann über die Einstein-Stokes-Formel

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (14)$$

berechnet werden. Hier ist k_B die Boltzmann Konstante, T die Temperatur, η die Viskosität und r der Molekülradius.

Die Magnetisierung wird dann über

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = D\Delta\vec{M} \quad (15)$$

beeinflusst, sodass die Bloch-Gleichungen angepasst werden müssen. Außerdem wird das Magnetfeld mit dem Gradienten entlang der z -Achse zu

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + Gz. \quad (16)$$

Löst man nun die modifizierten Bloch-Gleichungen, ergibt sich ein die Relaxation in der xy -Ebene zu

$$M_{x,y}(t) = M_\infty \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{t}{T_D}\right) \quad (17)$$

mit der Diffusions-Zeitkonstante

$$T_D = \frac{3}{D\gamma^2 G^2 \tau^2}. \quad (18)$$

2.5 Messmethoden der gepulsten NMR

2.5.1 Freier Induktionsfall (FID)

Mit einem 90° -Puls wird die Magnetisierung in die xy -Ebene gekippt. Nun relaxiert die Magnetisierung im Laborsystem mit

$$M_x(t) = M_\infty \cos(\omega_0 t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (19)$$

$$M_y(t) = -M_\infty \sin(\omega_0 t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (20)$$

zurück in das thermische Gleichgewicht. Nach den Maxwellgleichungen erzeugt ein sich änderndes Magnetfeld einen Induktionsstrom. Der so erzeugte Strom in der Probenspule kann gemessen werden und die Amplitude nimmt aufgrund der Spin-Spin-Relaxation mit der Zeit ab. Dieses Phänomen heißt Freier Induktionsfall. (bzw. FID für „free induction decay“) Da allerdings immer Feldinhomogenitäten vorkommen, ist in der Realität die Zerfallszeit des FID deutlich kürzer als durch T_2 vorhergesagt.

2.5.2 Quadraturdetektion

Das Signal der FID kann mit zwei Referenzsignalen mit ω_{Ref} , die um 90° zueinander phasenverschoben sind, gemischt werden. Dieses Mischen in Kombination mit einem Tiefpassfilter führt dazu, dass die resultierenden Spannungen U_1 und U_2 genau den Magnetisierungen $(M_x)_{\text{RKS}}$ und $(M_y)_{\text{RKS}}$ entsprechen, wenn $\omega_{\text{Ref}} - \omega_0 = 0$ und die richtige Phasenlage gefunden wurde.

2.5.3 Messung von T_1

Die Zeitkonstante der Spin-Gitter-Relaxation kann gemessen werden indem die Magnetisierung zuerst mit einem 180° -Puls in die negative z -Richtung gekippt wird und nach einer Zeit τ wird mit einem 90° -Puls eine FID gemessen. Die Amplitude der FID gibt Aufschluss darüber welcher Anteil der Magnetisierung nach der Zeit τ wieder in die positive z -Richtung relaxiert ist. Nach den Bloch-Gleichungen sollte die Magnetisierung über

$$M_z(t) = M_\infty \left(1 - 2 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right) \quad (21)$$

relaxieren. Dieses Verfahren nennt sich „inversion recovery“ und ist in Abbildung 1 zu sehen.

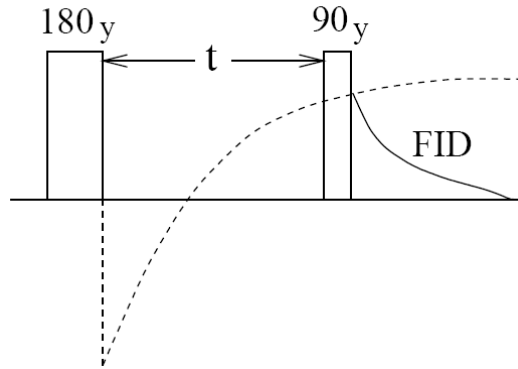


Abbildung 1: Das Inversion Recovery-Experiment zur Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1

2.5.4 Messung von T_2

Zunächst soll das Hahn-Echo-Verfahren erklärt werden. Dieses Verfahren nutzt die Reversibilität der Einflüsse der Feldinhomogenitäten um diese Einflüsse zu bereinigen und T_2 messen zu können. Durch einen 90° -Puls wird der FID angeregt. Durch einen 180° -Puls nach der Zeit τ werden alle Kernspin-Momente an der y -Achse gespiegelt. (siehe Abbildung 2) Die zuvor auseinanderlaufenden Spins laufen nun wieder aufeinander zu und so entsteht nach einer Zeit 2τ ein Echo, das einen messbaren FID-Strom erzeugt. Durch die Höhe des Echos kann die Spin-Spin-Relaxation

$$M_{x,y}(t) = M_{x,y}(t=0) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (22)$$

abgelesen werden. Wobei statt t immer nur 2τ betrachtet wird.

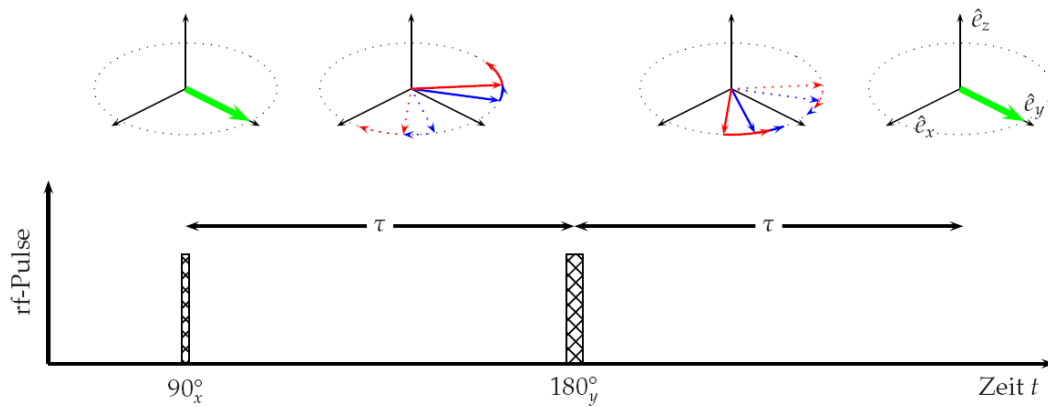


Abbildung 2: Refokussierung der Magnetisierung durch ein Hahn-Echo [1]

Damit nicht pro Messung nur ein Echo gemessen werden kann, wird die Hahn-Echo-Methode auf die Carr-Purcell-Methode erweitert indem weitere 2τ -äquidistante 180° -Pulse ausgesendet werden und so weitere Refokussierungen und damit Echos zustande kommen. Das Problem der Carr-Purcell-Methode ist, dass eine nicht exakte Länge des 180° -Pulses dazu führt, dass die Magnetisierung nicht exakt in die xy -Ebene gedreht wird und so nach jedem Puls ein Fehler aufaddiert wird.

Dieses Problem wird gelöst mit der Meiboom-Gill-Methode, in der die 180° -Pulse um 90° versetzt zu dem 90° -Puls stehen. So ist der Fehler in der Länge des 90° -Pulses egal und die Fehler der 180° -Pulse gleichen sich bei jedem zweiten Puls wieder aus. Also ergibt sich hier für alle Echos bei $4n\tau$ die korrekte Amplitude und diese können verwendet werden um T_2 zu bestimmen.

3 Durchführung

Für diesen Versuch wird eine Schaltung verwendet wie sie in Abbildung 3 zu sehen ist. Die Probe wird zwischen die Polschuhe eines Permanentmagneten gesteckt und um die Probe liegt eine Probenspule, die mit der Schaltung verbunden ist.

Zur Molekülradius Berechnung und zum Vergleich von Literaturwerten wird vor dem Versuch und nach dem Versuch die Temperatur zwischen den Polschuhen gemessen.

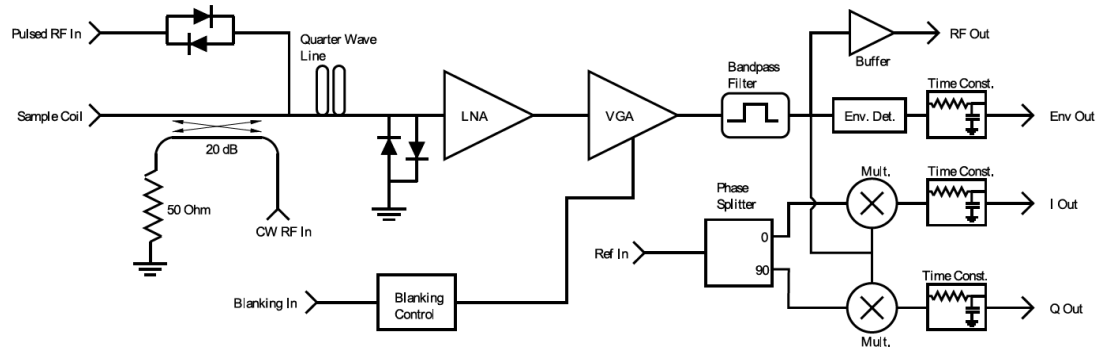


Abbildung 3: Für den Versuch verwendete Schaltung [2]

Am Gerät ist es möglich eine Pulsfolge wie in Abbildung 4 angedeutet einzustellen und die Induktionsströme der FID auf einem Oszilloskop darzustellen. A und B sind die Pulslängen, τ der Zeitabstand zwischen den Pulsen und P der Zeitabstand zwischen zwei Pulsfolgen. N bestimmt wie viele Pulse B ausgesendet werden. P ist immer so einzustellen, dass zwischen zwei Pulsfolgen sich die Probe wieder in das thermische Gleichgewicht relaxieren kann.

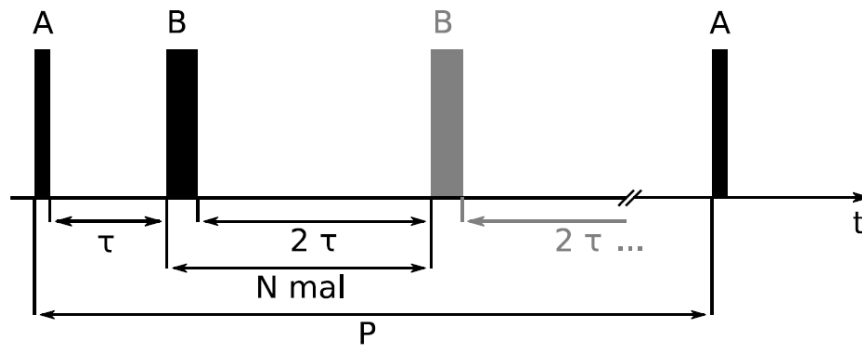


Abbildung 4: Einstellbare Parameter einer Pulsfolge [1]

3.1 Justierung

Vor der eigentlichen Messung muss die verwendete Apparatur justiert werden und bestimmte Parameter müssen abgestimmt werden. Damit hier die Relaxationszeiten verkürzt werden wird statt einer Wasser-Probe eine mit Kupersulfat (CuSO_4) versetzte Wasser-Probe verwendet.

Es wird die Frequenz und Phase der Referenzsignale so eingestellt, dass die Messung des FID keine Schwingungen aufweist und hauptsächlich auf einem der beiden Signale zu sehen ist. Dieses Signal wird dann als Realteil angesehen.

Der Feldgradient wird durch sogenanntes „shimmen“ so eingestellt, dass der FID möglichst lang ist.

Zum Schluss der Justierung werden die Pulslängen so bestimmt, dass für den 90° -Puls die Amplitude der FID maximal wird und für den 180° -Puls die Amplitude der FID minimal wird.

3.2 Messung von T_1

Die Pulslängen von A und B werden so eingestellt, dass zuerst ein 180° -Puls und dann ein 90° -Puls gesendet werden. N sollte 1 sein. Nun ist τ logarithmisch zu variieren und die Amplitude der FID abzulesen.

3.3 Messung von T_2

Mit der Meiboom-Gill-Methode wird nun T_2 gemessen, also muss der Schalter MG auf on stehen. Also sollte A ein 90° -Puls und B ein 180° -Puls sein. Allerdings werden viele B -Pulse benötigt, also wird N auf 100 gestellt. Nun ist ein τ zu finden bei dem die FID Amplitude des letzten Pulses etwa $1/3$ der Amplitude des erste Pulses entspricht. Der

Output des Oszilloskops ist nun auf einem USB-Stick zu speichern. Außerdem wird zum Vergleich der Output des Oszilloskops gespeichert wenn MG auf off steht.

3.4 Diffusionsmessung

Um die Diffusion gut messen zu können, wird nun nicht mehr der optimale z -Gradient benutzt sondern der maximale z -Gradient. A ist wieder ein 90° -Puls und B ein 180° -Puls, allerdings diesmal mit $N = 1$.

Nun wird bei verschiedenen Werten von τ die Amplitude des Echos gemessen bis das Echo im Rauschen verschwindet.

Das Echo, das am klarsten zu erkennen ist wird einzeln auf dem USB-Stick gespeichert und später für die Fouriertransformation verwendet.

4 Auswertung

Alle hier angegebenen Unsicherheiten wurden mit der Python Bibliothek Uncertainties berechnet.[3] Diese Bibliothek basiert auf der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung

$$\Delta y = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\delta f(x_1, \dots, x_n)}{\delta x_i} \right| \Delta x_i. \quad (23)$$

Alle Ausgleichsrechnungen wurden mit der Funktion `curve_fit` aus der Python Bibliothek SciPy durchgeführt. [4]

Ziel dieser Auswertung ist es mit Hilfe der gepulsten Kernspinresonanz den Diffusionskoeffizienten D zu berechnen. Damit diese Berechnung gelingt werden zunächst die beiden Relaxationszeiten T_1 und T_2 berechnet. Als letzte Überprüfung der Auswertung wird der Molekülradius von Wasser über die gemessenen Werte bestimmt.

4.1 Bestimmung von T_1

Für die Berechnung von T_1 wird zunächst ein 180° -Puls durchgeführt. Nach einer Zeitspanne τ folgt ein 90° -Puls. Die danach gemessenen Spannungen U sind für verschiedene Werte τ in Tabelle 1 notiert.

Anschließend werden diese Werte nach Gleichung 21 mit der Fit-Funktion

$$U(\tau) = a \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) + c \quad (24)$$

Tabelle 1: Gemessene Spannungen in Abhängigkeit von τ für die T_1 Bestimmung

τ / ms	U / mV	τ / ms	U / mV
1,0	−1075	207,0	−799
1,6	−1013	336,0	−708
2,6	−994	546,0	−580
4,3	−1000	886,0	−415
7,0	−1075	1440,0	−201
11,3	−1037	2340,0	66
18,3	−1012	3000,0	117
29,8	−998	3800,0	309
48,3	−956	6160,0	508
78,5	−931	10 000,0	545
127,0	−888		

gefittet. Dabei ergeben sich die Parameter

$$\begin{aligned}a &= (-1,55 \pm 0,03) \text{ V} \\T_1 &= (1,93 \pm 0,12) \text{ s} \\c &= (0,53 \pm 0,03) \text{ V} .\end{aligned}$$

Die Werte aus Tabelle 1 sind nachfolgend aufgetragen. T_1 ist damit direkt aus dem Fit als

$$T_1 = (1,93 \pm 0,12) \text{ s}$$

bestimmt.

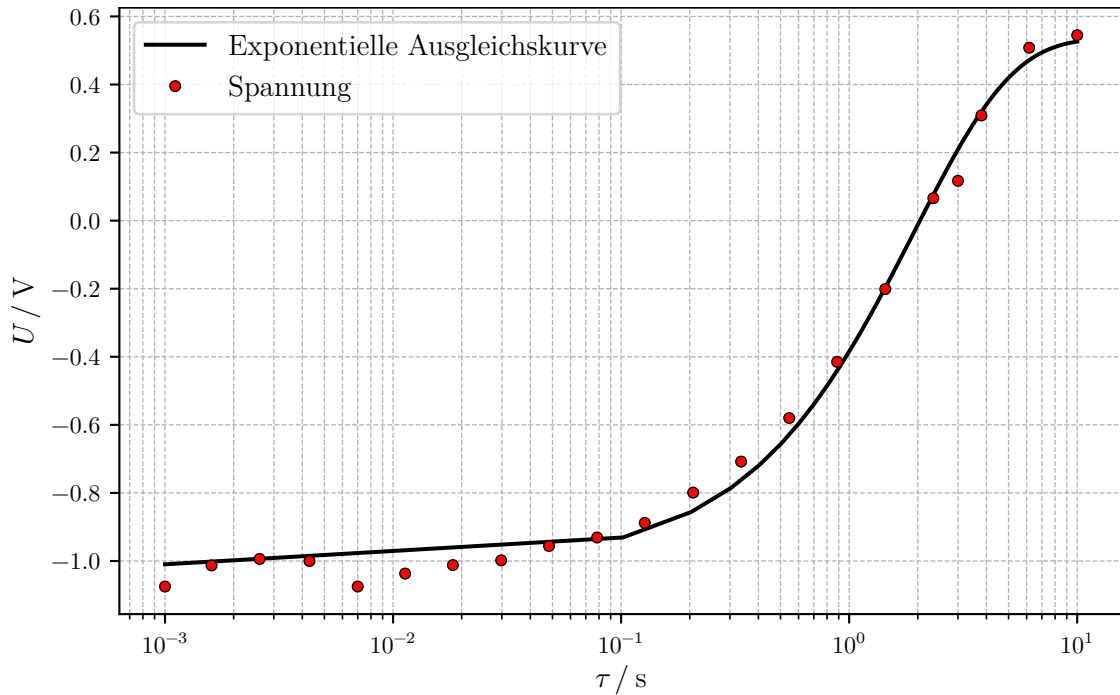


Abbildung 5: Plot der Messwerte zur Messung von T_1 mit exponentiellem Fit und logarithmischer X-Achse

4.2 Bestimmung von T_2

Die Messdaten des Oszilloskops wurden bei $\tau = 11,5 \text{ ms}$ aufgenommen. Allerdings sind hier nur die Maxima der Oszillation für die Auswertung relevant. Durch diese wird eine Fit-Funktion nach Gleichung 22

$$U(t) = a \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) + c \quad (25)$$

gelegt. Für diesen Fit werden die Parameter

$$\begin{aligned} a &= (0,91 \pm 0,04) \text{ V} \\ T_2 &= (1,70 \pm 0,16) \text{ s} \\ c &= (0,08 \pm 0,05) \text{ V} . \end{aligned}$$

bestimmt. Die geplotteten Werte sind dann zusammen mit der Fit-Funktion in Abbildung 6 dargestellt. Auch hier ist die gesuchte Größe einer der Parameter, sodass sich

$$T_2 = (1,70 \pm 0,16) \text{ s}$$

ergibt.

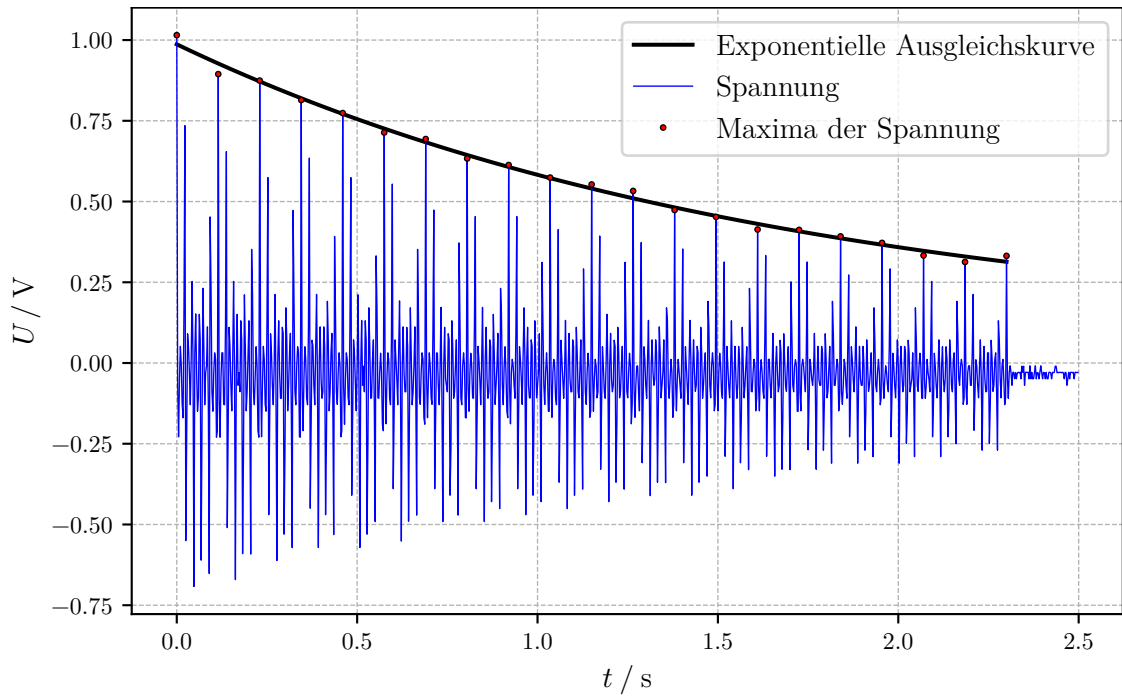


Abbildung 6: Plot der Messwerte zur Messung von T_2 mit exponentiellem Fit

Es wurden ebenfalls Oszilloskop-Daten genommen, bei denen die Einstellung „MG“ auf „off“ stand. Das bedeutet, die Messung wurde nicht mit der Meiboom-Gill-Methode durchgeführt. Dieser Plot ist in Abbildung 7 zu sehen. Eine Bestimmung von T_2 ist aus diesen Messdaten nicht möglich.

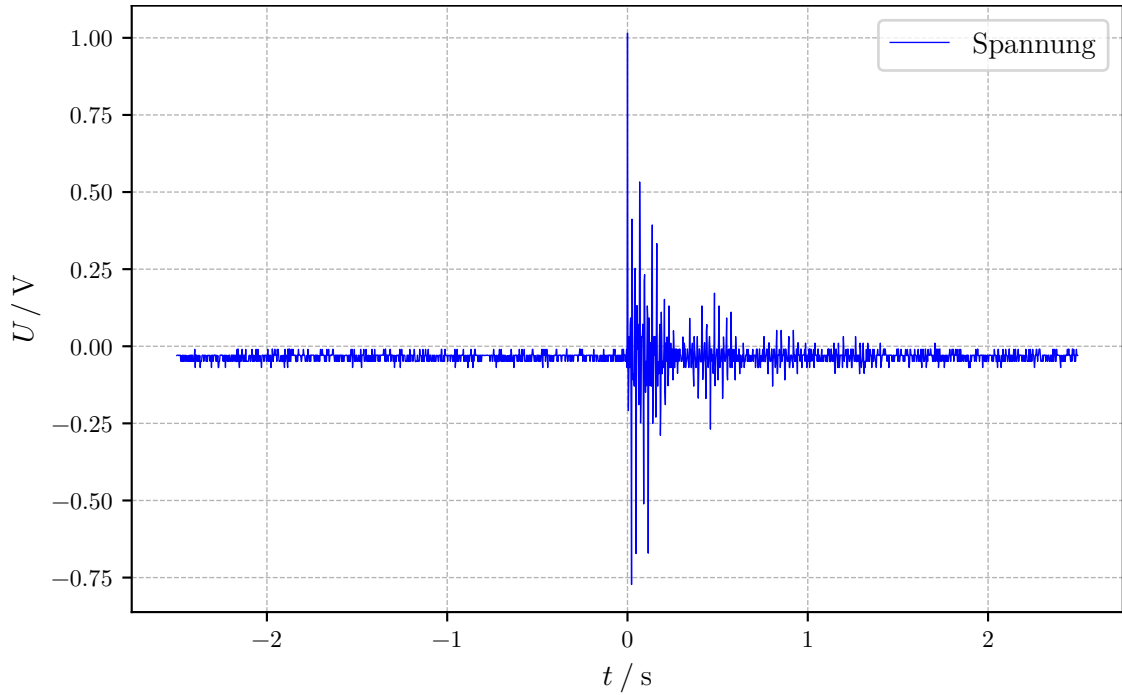


Abbildung 7: Messdaten des Oszilloskops ohne Meiboom-Gill-Methode

4.3 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D

Zur erfolgreichen Berechnung von D über Gleichung 18 werden die Gradientenstärke G und die Zeitkonstante T_D benötigt. Diese beiden Größen werden im Folgenden bestimmt.

Für die Berechnung der Gradientenstärke G wird das Oszilloskopbild des Echos zunächst in Abbildung 8a dargestellt. Die eigentliche Bestimmung kann aber erst nach einer Fouriertransformation stattfinden. Alle Werte vor dem Maximum des Realteils werden hierbei verworfen. Die Fouriertransformierte ist Abbildung 8b stark vergrößert, da der Durchmesser d_f des entstandenen Halbkreises benötigt wird.

Der Durchmesser des Halbkreises wird etwa als

$$d_f = 13\,300 \text{ Hz}$$

abgelesen. Über Gleichung 12 kann dann G

$$G = \frac{2\pi \cdot d_f}{\gamma_H \cdot d} = 0,071 \frac{\text{T}}{\text{m}} \quad (26)$$

berechnet werden. Dabei sind

$$\begin{aligned} \gamma_H &= 268 \cdot 10^6 \frac{\text{rad}}{\text{s T}} \\ d &= 4,4 \text{ mm} . \end{aligned}$$

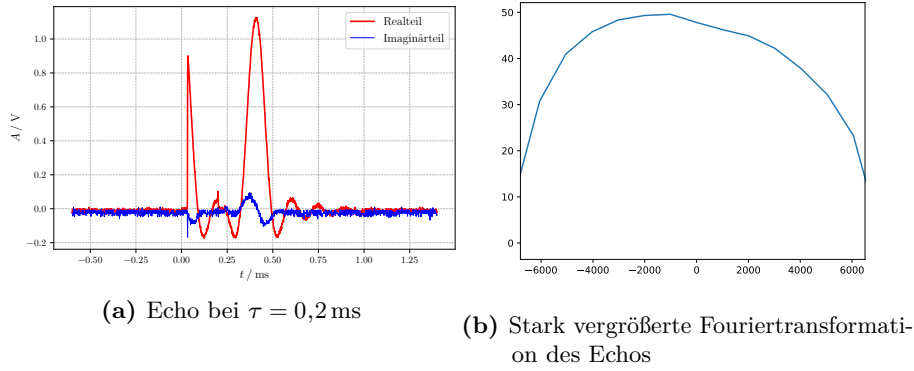


Abbildung 8: Aufgenommenes Echo mit entsprechender Fouriertransformation zur Bestimmung der Gradientenstärke

γ_H ist das gyromagnetische Verhältnis von Protonen in Wasser. [5]

T_D erhalten wir aus einem exponentiellen Fit durch die Messwerte aus Tabelle 2. Hierbei ist wichtig anzumerken, dass es im Intervall 0,1 s bis 1 s noch weitere Werte gab. Diese lagen allerdings sehr dicht aneinander und haben den Fit teilweise verfälscht.

Tabelle 2: Gemessene Spannungen in Abhängigkeit von τ für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

τ / ms	U / mV	τ / ms	U / mV
0,3	1275	12,0	461
1,0	1258	13,0	356
2,0	1260	14,0	257
4,0	1213	15,0	194
6,0	1103	16,0	127
8,0	925	17,0	93
10,0	698	18,0	65
10,0	639	19,0	50
11,0	571	20,0	46

Der Fit wird dabei mit der Funktion

$$U(\tau) = a \cdot \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp(-2\tau^3 \cdot b) + c \quad (27)$$

durchgeführt. Hierbei ist T_2 der oben berechnete Wert. Die Parameter, die sich dabei

ergeben sind

$$a = (1,236 \pm 0,003) \text{ V}$$

$$b = (304\,556,538 \pm 2050,836) \frac{1}{\text{s}^3}$$

$$c = (0,033 \pm 0,002) \text{ V}.$$

Es ergibt sich der Plot in Abbildung 9, wobei der Fit in SI-Basiseinheiten durchgeführt wurde.

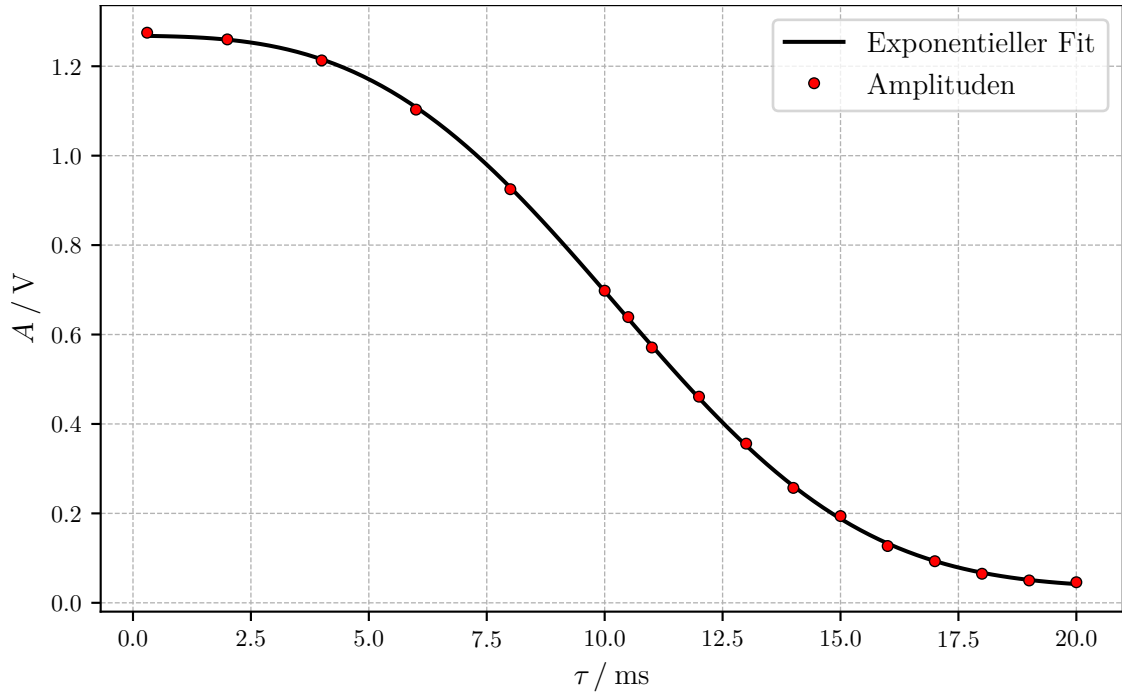


Abbildung 9: Plot der Messwerte zur Messung von D mit exponentiellem Fit

Wird nun die Fit-Funktion mit Gleichung 17 verglichen, ergibt sich der folgende Zusammenhang,

$$T_D = \frac{1}{\tau^2 \cdot b}. \quad (28)$$

Damit ist es nun möglich über Gleichung 18 den Diffusionskoeffizienten D zu berechnen. Wir erhalten die Formel

$$D = \frac{3b}{\gamma_H^2 G^2}. \quad (29)$$

Die Gradientenstärke G haben wir bereits bestimmt und γ_H ist das bekannte gyromagnetische Verhältnis von Protonen. Und so ergibt sich

$$D = (2,533 \pm 0,017) \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}.$$

4.4 Abschließende Berechnung des Molekylradius

Der Molekylradius von Wasser wird über die Einstein-Stokes-Formel berechnet. Formt man Gleichung 14 nach dem Radius r um, ergibt sich

$$r = \frac{k_B T}{6 \pi \eta D}. \quad (30)$$

η ist die Viskosität von Wasser $\eta = 1 \text{ mPa s}$. [6] Die Temperatur T wurde vor und nach dem Versuch gemessen, diese sind

$$\begin{aligned} T_{\text{vor}} &= 295,25 \text{ K} \\ T_{\text{nach}} &= 296,45 \text{ K}. \end{aligned}$$

Da die Bestimmung von D gegen Ende des Versuches stattfand, wird hier T_{nach} verwendet. Dadurch ergibt sich dann für den Molekylradius von Wasser

$$r_{\text{gemessen}} = (0,857 \pm 0,006) \text{ Å}.$$

Den Vergleichswert berechnen wir über

$$r = \sqrt[3]{\left(\frac{M_W}{\frac{4}{3} \pi \rho N_A}\right)}. \quad (31)$$

Die benötigten Konstanten sind die Molekulardichte von Wasser $\rho_W = 1 \text{ g/cm}^3$ und die Molmasse von Wasser $M_W = 18,015 \text{ g/mol}$. [6] N_A ist die Avogadro-Konstante. Der Theoriewert ist dann

$$r_{\text{Theorie}} = 1,742 \text{ Å}.$$

5 Diskussion

5.1 Vergleich von T_1

Zunächst wird der von uns berechnete Wert für die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 mit dem Literaturwert $T_{1,\text{Literatur}}$ verglichen. Die Werte sind dabei

$$\begin{aligned} T_{1,\text{gemessen}} &= (1,93 \pm 0,12) \text{ s} \\ T_{1,\text{Literatur}} &= 3,15 \text{ s}. [7] \end{aligned}$$

Der Literaturwert entspricht der Relaxationszeit bei einer Temperatur von $T = 20^\circ \text{C}$, da zu Beginn des Versuches die Temperatur $T = 22,1^\circ \text{C}$ betrug. Die Abweichung voneinander ist somit

$$\Delta T_1 = 34,92\%.$$

Das ist eine relativ hohe Abweichung. Betrachtet man Abbildung 5, den Plot der zur Auswertung verwendet wurde, wird auch teilweise klar warum. Zu Beginn liegen einige der Messwerte nicht wirklich auf der Fit-Funktion. Das liegt vor allem daran, dass die Messwerte kurzzeitig sinken, obwohl das eigentlich nicht passieren dürfte. Es ist davon auszugehen, dass hier etwas nicht korrekt funktioniert hat. Diese Werte wurden von einem Oszilloskop abgelesen, weswegen ein systematischer Fehler aufgetreten sein könnte.

5.2 Diffusionskoeffizient und Molekülradius

Der Diffusionskoeffizient wird ebenfalls mit einem Literaturwert verglichen. Da diese Messung gegen Ende stattfand, wird hier der Wert für $T = 25^\circ\text{C}$ verwendet. Die Messwerte für D sind dann

$$D_{\text{gemessen}} = (2,533 \pm 0,017) \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$D_{\text{Literatur}} = 2,299 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot [8]$$

Damit erhalten wir eine Abweichung von

$$\Delta D = 8,62\%.$$

Verglichen mit der vorherigen Abweichung erscheint diese Messung wesentlich genauer zu sein. Das liegt aber auch vor allem daran, dass wir einige sehr schlechte Werte entfernt haben, wie bereits erwähnt. So konnten die Parameter des Fits sehr genau bestimmt werden.

Die letzte Überprüfung der Genauigkeit dieser Messung findet bei der Bestimmung der Molekülradien statt. Beide möglichen Werte wurden bereits in der Auswertung bestimmt. Diese Werte sind

$$r_{\text{gemessen}} = (0,857 \pm 0,006) \text{ \AA}$$

$$r_{\text{Theorie}} = 1,742 \text{ \AA}.$$

Hier ist die Abweichung

$$\Delta r = 50,46\%.$$

Die Abweichung ist offensichtlich recht groß. Einerseits war D natürlich eine fehlerbehaftete Größe und somit nicht exakt bestimmt. Zudem wurde hier eine Temperatur angegeben, die erst nach der eigentlichen Messung bestimmt worden war. Vor allem war die Viskosität η aber nicht exakt an die Temperatur angepasst. Die Viskosität ändert sich mit der Temperatur und wir konnten keine Viskositätsmessung durchführen.

Literatur

- [1] TU Dortmund. *Versuchsanleitung. Gepulste NMR*. 2021.
- [2] Teachspin. *Pulsed/CW NMR Spectrometer. PS2-A/B/C instructor's manual*.
- [3] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. Version 3.1.5. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>.
- [4] Eric Jones, Travis E. Oliphant, Pearu Peterson u. a. *SciPy: Open source scientific tools for Python*. Version 1.6.2. URL: <http://www.scipy.org/>.
- [5] NIST Standard Reference Database. *CODATA Internationally recommended 2018 values of the Fundamental Physical Constants*. URL: <https://physics.nist.gov/cuu/Constants/>.
- [6] Wikipedia. *Eigenschaften des Wassers*. 2021. URL: https://de.wikipedia.org/wiki/Eigenschaften_des_Wassers.
- [7] K. Krynicky. „Proton spin-lattice relaxation in pure water between 0°C and 100°C“. In: *Physica* 32.1 (1966), S. 167–178. ISSN: 0031-8914. DOI: [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(66\)90113-3](https://doi.org/10.1016/0031-8914(66)90113-3). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0031891466901133>.
- [8] Manfred Holz, Stefan R. Heil und Antonio Sacco. „Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate 1H NMR PFG measurements“. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (20 2000), S. 4740–4742. DOI: 10.1039/B005319H. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/B005319H>.