

V49: Messung von Diffusionskonstanten mittels gepulster Kernspinresonanz

Felix Geyer Rune Dominik
felix.geyer@tu-dortmund.de rune.dominik@tu-dortmund.de

Durchführung: 14. Januar 2019

Abgabe: 18. Januar 2019

1 Theorie

Bei der Kernspinresonanz handelt es sich um einen Effekt, der auftritt, da sich die magnetischen Momente der Probenatomkerne in einem äußeren Magnetfeld teilweise ausrichten. Die entstehende Magnetisierung wird wieder gegen den Ausgangszustand streben und aus dem zeitlichen Verlauf der Magnetisierung können Rückschlüsse auf Vorgänge innerhalb der Probe und den Relaxationsvorgang an sich gezogen werden. Hier können insbesondere Diffusion von magnetischen Momenten, Viskositäten und Molekülradien untersucht werden.

1.1 Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht

Wird eine Probe in ein äußeres Magnetfeld B_0 gebracht, so spalten die feldfreien Kernspinzustände I in $2I + 1$ Unterniveaus auf. Der Energieunterschied zwischen zwei Niveaus beträgt jeweils $\gamma B_0 \hbar$, wobei γ das gyromagnetische Verhältnis des Kerns und \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum bezeichnen. Nach der Boltzmannverteilung bildet sich zwischen zwei benachbarten Energieniveaus m und $m - 1$ bei Temperatur T ein Besetzungszahlverhältnis von

$$\frac{N(m)}{N(m-1)} = e^{-\frac{\gamma B_0 \hbar}{kT}}, \quad (1)$$

k bezeichnet hier die Boltzmannkonstante. Es zeigt sich daher sofort, dass alle möglichen Energieniveaus unterschiedlich stark besetzt sind. Da ein Energieniveau zu einer Kernspinorientierung korrespondiert, liegt daher eine Kernspinpolarisation vor. Zusammen mit den magnetischen Momenten der Kernspins folgt daher ein magnetisches Moment, dessen Betrag sich bei hinreichend kleinen äußeren Feldern im thermischen Gleichgewicht mit der Vakuumpermeabilität μ_0 zu

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

berechnen lässt. Die Größe N bezeichnet hier die Anzahl der Momente pro Volumeneinheit und liegt typischerweise in der Größenordnung 10^{28} m^{-3} .

1.2 Larmor-Präzession

Die Gesamtmagnetisierung \vec{M} der Probe entsteht durch das Zusammenspiel aller Einzellmomente. Es handelt sich daher um eine makroskopische Größe, was die klassische Berechnung rechtfertigt. Da zum Auftreten einer Kernspinpolarisation ein äußeres Magnetfeld \vec{B} angelegt werden muss, wirkt ein Drehmoment

$$\vec{D} = \vec{M} \times \vec{B} = \frac{d\vec{I}}{dt} \quad (3)$$

auf \vec{M} und es kommt zu einer Änderung des Gesamtdrehimpulses \vec{I} . Weiterhin existiert ein Zusammenhang, der \vec{M} und \vec{I} über γ koppelt, sodass sich bei Wahl des Magnetfeldes entlang der z -Richtung ein Differentialgleichungssystem für die Komponenten der Magnetisierung

$$\frac{d\vec{M}_z}{dt} = 0, \quad \frac{d\vec{M}_x}{dt} = \gamma B_0 M_y, \quad \frac{d\vec{M}_y}{dt} = -\gamma B_0 M_x, \quad (4)$$

ergibt. Die Magnetisierung entlang der Feldrichtung ist trivialerweise konstant, sodass die Magnetisierung eine Präzessionsbewegung um die z -Achse ausführt. Diese Bewegung mit Frequenz

$$\omega_L = \gamma B_0 \quad (5)$$

wird Larmor-Präzession genannt.

1.3 Relaxationserscheinungen

Wird die Magnetisierung nun durch Einstrahlung eines Hochfrequenzfeldes aus der Gleichgewichtslage entfernt, so strebt sie nach der Anregung in einer Zeit T_i wieder gegen ihre Gleichgewichtslage \vec{M}_0 , sie relaxiert also. Dieser Vorgang wird durch die Blochschen Gleichungen

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (6)$$

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma B_0 M_y - \frac{M_x}{T_2} \quad (7)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma B_0 M_x - \frac{M_y}{T_2} \quad (8)$$

beschrieben. Es existieren zwei Arten an Relaxationsvorgängen:

- **Spin-Gitter-Relaxationszeit/longitudinal (T_1):** Relaxationszeit parallel zur Feldrichtung. Gibt die Zeit an, die es dauert bis die Energie aus dem Spinsystem in Gitterschwingungen übergegangen ist.
- **Spin-Spin-Relaxationszeit/transversal (T_2):** Relaxationszeit unter anderem aufgrund der Spin Wechselwirkung von nächsten Nachbarn. Auch hier können Spin-Gitter-Prozesse auftreten. Abnahme der zum B -Feld senkrechten Komponente.

1.4 HF-Einstrahlungsvorgänge

Wie bereits erwähnt, kann eine Magnetisierung durch Einstrahlung von Hochfrequenzfeldern aus ihrer Gleichgewichtslage entfernt werden. Der magnetische Feldvektor \vec{B}_1 des

HF-Feldes soll dabei zu jeder Zeit senkrecht zur vorher gewählten Magnetfeldrichtung stehen, das Hochfrequenzfeld verhält sich daher wie

$$\vec{B}_{\text{HF}} = 2\vec{B}_1 \cos(\omega t). \quad (9)$$

Anschaulich lässt sich das Magnetfeld in zwei Komponenten zerlegen, die mit gleichen Frequenzen $\pm\omega$ gegengleich rotieren. Bei Übergang in ein rotierendes Koordinatensystem zeigt sich, dass die Magnetisierung durch die Präzession des Magnetisierungsvektors um das effektive Magnetfeld

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \quad (10)$$

beschrieben wird. Im Fall, dass die Frequenz des HF-Feldes der Larmorfrequenz entspricht, fallen \vec{B}_{eff} und \vec{B}_1 genau aufeinander, in der anschaulichen Erklärung oben ist dann nur noch die $+\omega$ -Komponente relevant (und dann aus Sicht des rotierenden Koordinatensystems stationär), die $-\omega$ -Komponente kann vernachlässigt werden. Die Präzessionsbewegung findet also auf einem Kegel mit Öffnungswinkel 90° statt. Durch Steuerung der Einstrahlzeit der HF-Pulse kann \vec{M} um einen beliebigen Winkel gedreht werden. So dreht

$$\Delta t_{90} = \frac{\pi}{2\gamma B_1} \quad (11)$$

\vec{M} aus z - in y -Richtung, die doppelte Zeit $2\Delta t_{90} = \Delta t_{180}$ aus der z - in die $-z$ -Richtung.

1.5 Einfluss der Diffusion auf das Relaxationsverhalten einer flüssigen Probe

Da das Verhalten der Probe nicht statisch ist, wird die Larmorfrequenz zeitabhängig. Durch zwangsweise vorkommende Inhomogenitäten des B-Feldes, die sich in einem Feldgradienten äußern, und Diffusion von Kernspins durch die Brownsche Molekularbewegung spüren einzelne Spins zeitabhängig ein sich veränderndes Magnetfeld. Dadurch resultiert, dass die Amplitude der Magnetisierung schneller abnimmt, als durch die Bloch-schen Gleichungen beschrieben, sie müssen also modifiziert werden. Durch Erweiterung um einen Term

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D\Delta\vec{M} \quad (12)$$

mit Diffusionskonstante D wird die Lösung der Magnetisierungsbewegung zu

$$M_{\text{tr}} = f(x, y, z, t) \cdot \exp(-i\omega_L t) \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right), \quad (13)$$

wobei die Funktion f mit dem Feldgradienten G dem Zusammenhang

$$\frac{\partial f}{\partial t} = (-i\gamma Gz + D\Delta) f \quad (14)$$

gehorcht. Der erste Summand beschreibt hierbei eine Präzessionsbewegung, der zweite eine Diffusion. Wird die Probe nun mehreren Δt_{180} -Pulsen ausgesetzt, was die Grundlage vieler Messmethoden ist, lässt sich die Magnetisierungsamplitude durch

$$M_y(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{t}{T_D}\right) \quad (15)$$

beschreiben. Hierbei muss die Diffusionsrelaxationszeit T_D möglichst groß gewählt werden, damit die Relaxationszeit T_2 gemessen werden kann. Dies ist möglich, da

$$T_D = \frac{3}{D\gamma^2 G^2 \tau^2} \quad (16)$$

gilt. Die Größe τ beschreibt dabei den halben zeitlichen Abstand zwischen zwei Δt_{180} -Pulsen und ist prinzipiell frei wählbar, wodurch sich die Diffusionsrelaxationszeit einstellen lässt.

2 Messverfahren und Aufbau

2.1 Aufbau

Abbildung 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau der verwendeten Apparatur. Die Probe ist dabei zwischen zwei Polschuhen gelagert, zwischen denen ein Magnetfeld erzeugt wird. Senkrecht zu den Polschuhen kann das HF-Magnetfeld angelegt werden. Zur Messung der Relaxationszeiten wird die Induktionsspannung entlang der xy -Ebene gemessen. Die verwendete Apparatur ist fertig aufgebaut und bedarf lediglich einer vorherigen Justage.

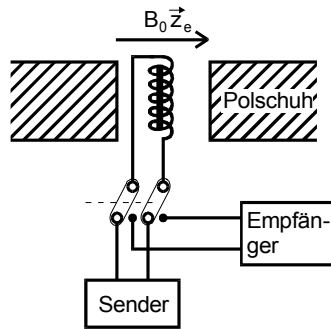


Abbildung 1: Schematischer Aufbau zur Vermessung der Kernspinresonanz[1].

2.2 Freier Induktionszerfall (FID)

Wird die Probe einem Δt_{90} -Puls ausgesetzt, wird die Magnetisierung in die xy -Ebene gebracht und beginnt dort zu präzedieren. Mit der Zeit relaxiert die Magnetisierung wieder

in die Gleichgewichtslage, da ein Feldgradient vorliegt und die Spins Diffusionsprozessen unterliegen und somit ein zeitlich nicht konstantes Magnetfeld spüren, kommt und es zu einer Dephasierung der Spins in der xy -Ebene. Für hinreichend homogene Felder kann die Relaxationszeit

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{\Delta B}} \quad (17)$$

gemessen werden, der Signalverlauf ist im Zeitraum 0 bis τ in Abbildung 2 gezeigt.

2.3 Spin-Echo-Verfahren

Um trotz der Feldinhomogenitäten eine Relaxationszeit messen zu können, kann das Spin-Echo-Verfahren angewendet werden. Hierbei wird am Ende des FID zur Zeit τ , wenn alle Spins dephasiert sind und daher kein Signal mehr messbar ist, ein Δt_{180} -Puls auf die Probe gegeben. Als Resultat laufen die dephasierenden Spins zum Zeitpunkt 2τ wieder zusammen und es entsteht ein Signal mit umgekehrten Vorzeichen und niedrigerer Amplitude

$$M_y(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right). \quad (18)$$

Aus der exponentiellen Abnahme der Amplituden lässt sich so die Relaxationszeit bestimmen, der Signalverlauf ist wieder in Abbildung 2 zu sehen.

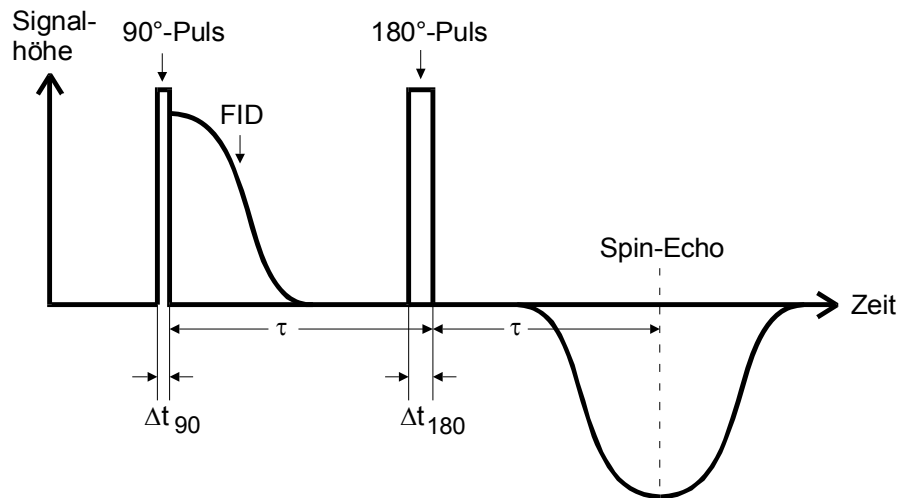


Abbildung 2: Signalverlauf in Abhängigkeit der Zeit bei dem Spin-Echo-Verfahren [1].

2.4 Carr-Purcell- und Meiboom-Gill-Methode

Nachteilig an der Spin-Echo-Methode ist die lange Wartezeit, da mit einer neuen Messung gewartet werden muss, bis sich die Gleichgewichtslage wieder eingestellt hat. Hier

bietet es sich an, gleich mehrere Δt_{180} -Pulse in gleichen Abständen 2τ auf die Probe zu geben, sodass eine ganze Reihe von Spin-Echos aufgenommen werden kann. Problematisch ist hierbei, dass die nicht vermeidbaren Justagefehler bei der Dauer der Δt_{180} -Pulse dazu führen, dass die Magnetisierung mit steigender Zahl der Pulse immer weiter von der xy -Ebene abweichen. Dieses Problem bei der Carr-Purcell-Methode kann durch die Meiboom-Gill-Methode ausgeglichen werden. Durch eine spezielle Vorrichtung wird die Phase der Δt_{180} -Pulse um 90° gegenüber dem Δt_{90} -Puls gedreht. Für geradzahlige Echos kompensieren sich die Fehler gerade und die Amplituden haben den richtigen Wert.

2.5 Methode zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit

Die Bestimmung von T_1 ist ungemein einfacher als die für T_2 . Hierfür wird die Magnetisierung zuerst mit einem Δt_{180} -Puls in $-z$ -Richtung gekippt. Nach einer Zeit τ wird ein Δt_{90} Impuls gegeben und die restliche Amplitude gemessen. Mit den Anfangsbedingungen $M_x(0) = M_y(0) = 0$ und $M_z(0) = -M_0$ geben die Blochschen Gleichungen für die Amplitude

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - 2 \exp \left(-\frac{\tau}{T_1} \right) \right) \quad (19)$$

und die Relaxationszeit kann aus der Abhängigkeit zwischen M_z und τ bestimmt werden.

2.6 Viskositätsmessung

Zur Viskositätsmessung wird ein Kapillar-Viskosimeter eingesetzt. Die zu vermessende Flüssigkeit läuft dabei über eine Kapillare ab, die Geschwindigkeit des Vorgangs wird durch die Viskosität bestimmt. Da die Viskosität der Flüssigkeit proportional zur Abflussgeschwindigkeit ist, lässt sich diese bestimmen. Dazu wird die Zeit gemessen, in der die Flüssigkeit zwischen zwei Markierungen steht.

3 Durchführung

3.1 Justage

Zur Justage wird eine Lösung von paramagnetischem Kupfersulfat in Wasser als Probe eingebracht. Es werden daraufhin die FID-Parameter Larmorfrequenz, Shim und Pulslänge auf maximale Amplitude und maximale Zerfallsdauer eingestellt. Desweiteren werden Schwingungen der Magnetisierung unterdrückt. Nach erfolgreicher Justage wird die Probe durch bidestilliertes Wasser ersetzt und die Parameter abschließend überprüft.

3.2 Bestimmung der Relaxationszeiten

Zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit werden die Pulslängen A und B auf einen Δt_{180} - und einen Δt_{90} -Puls eingestellt. Über ein Oszilloskop können die Maxima des zweiten Impulses abgelesen werden. Es werden mehrere Messwerte für verschiedene Abstände τ aufgenommen. Danach werden Δt_{90} - und Δt_{180} -Puls getauscht, sodass die Pulsfolge für das Spin-Echo-Verfahren eingestellt ist. Bei ausreichend hoher Periodendauer werden für je 100 Wiederholungen des Δt_{180} -Pulses die Signalverläufe für eine Messung mit und ohne Meiboom-Gill-Methode auf dem Oszilloskop ausgelesen.

3.3 Messung der Diffusionskonstante und des Molekylradius

Bei möglichst konstanter Temperatur und maximalem Feldgradienten wird die Zeit variiert, in der der Δt_{180} -Puls gegeben wird und die Amplitude der Spin-Echos gemessen. Der Feldgradient kann dabei aus der Halbwertsbreite der Spin-Echos bestimmt werden. Die Bestimmung des Molekylradius kann aus der Diffusionskonstante geschehen, dazu ist jedoch die Kenntnis der Viskosität notwendig. Diese wird mittels eines Kapillar-Viskosimeters bestimmt.

4 Auswertung

4.1 Eingestellte Werte

Für die folgenden Versuchsteile wurden die Shim-Parameter auf die in Tabelle 1 dargestellten Werte eingestellt.

Tabelle 1: Verwendete Werte für die Shim-Parameter

x	y	z	z^2
-1.67	-5.6	+3.37	-2.15

Für die Pulsparameter wurden die Werte in Tabelle 2 eingestellt.

Tabelle 2: Frequenz, Phase, Länge der beiden Pulse, Pulsabstand, Anzahl der zweiten Pulse und Periodenlänge

f / MHz	ϕ / deg	A / μ s	B / μ s	τ / s	N	P / s
21,71	-107	4.8	9.6	0.0129	100	12

Falls die Werte abweichen, wird das am Anfang des Unterkapitels erwähnt.

4.2 Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit

Diese Messung wird bei einer Periodenlänge von 22 s durchgeführt. Zur Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit wird (19) genutzt. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 3 aufgetragen. Ein Fit der Form (19) ergibt die Parameter

$$M_0 = (668 \pm 10) \text{ mV} \quad (20)$$

$$T_1 = (2,13 \pm 0,07) \text{ s} . \quad (21)$$

Tabelle 3: Messwerte zur Bestimmung von T_1

τ / ms	$M_z(t) / \text{mV}$
5.0	-667.5
10.0	-727.5
25.0	-690.0
75.0	-625.0
100.0	-590.0
250.0	-505.0
500.0	-355.0
750.0	-245.0
1000.0	-162.5
1500.0	30.0
2500.0	192.5
7500.0	625.0
8000.0	647.5
9000.0	625.0
9500.0	642.0

Der Plot mit den Messwerten und dem Fit ist in Abbildung 3 dargestellt.

4.3 Bestimmung der transversalen Relaxationszeit

Im Laufe der Messung wurden Burstsequenzen nach der Carr-Purcell-Methode und nach der Meiboom-Gill-Methode aufgenommen. Die jeweiligen Sequenzen sind in Abbildung 4a und in Abbildung 4b zu sehen. Bei der Carr-Purcell-Methode ist zu sehen, dass bei geradzahligen Vielfachen von τ die Spins wieder fokussiert sind und von beiden Seiten eine exponentiell abfallende Einhüllende gezeichnet werden kann. Allerdings wird zur Bestimmung der transversalen Relaxationszeit nicht diese Methode verwendet, da nicht angenommen werden kann, dass die Zeitdauer des 180° -Pulses exakt eingestellt ist. Auf diese Weise würde T_2 konstant unterschätzt werden.

Zur Bestimmung der transversalen Relaxationszeit wird die Meiboom-Gill-Methode verwendet. Dazu werden die Peaks aus Abbildung 4b mit der Funktion `FIND_PEAKS` aus

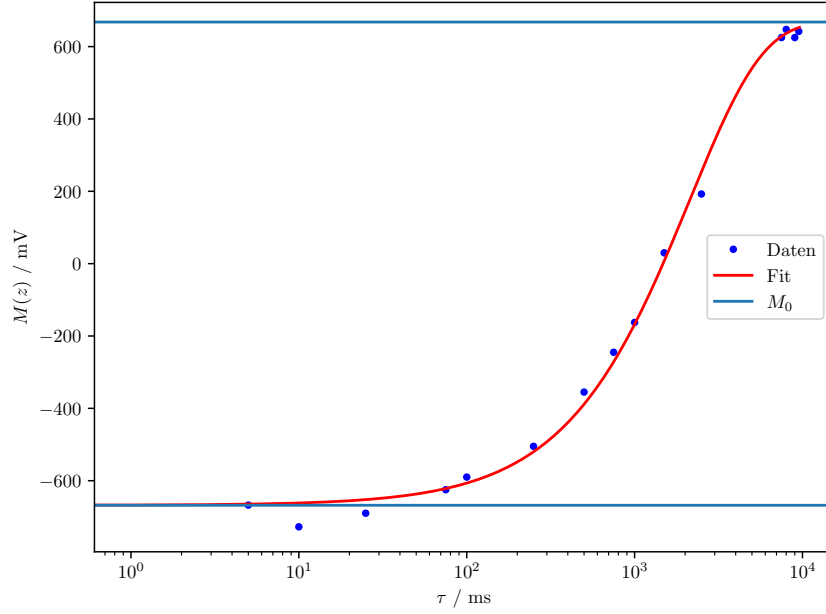
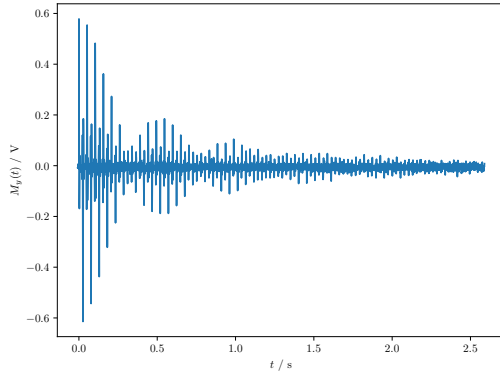
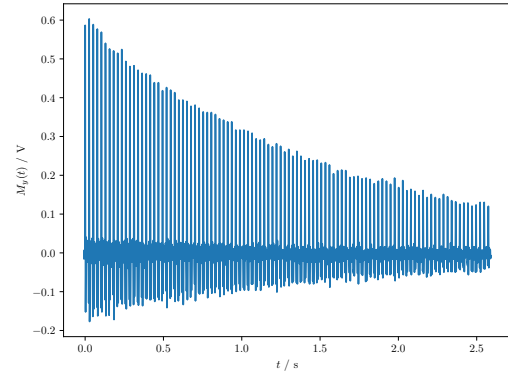


Abbildung 3: Grafische Darstellung der Werte mit einem Fit der Form (19). Dabei ist M_0 der aus dem Fit bestimmte Parameter.



(a) Burstsequenz nach der Carr-Purcell-Methode.



(b) Burstsequenz nach der Meiboom-Gill-Methode.

Abbildung 4: Während der Versuchs aufgenommene Burstsequenzen.

dem Paket `SCIPY.SIGNAL` gefiltert und ein Fit nach (18) durchgeführt. Der Plot dazu ist in Abbildung 5 zu sehen. Die Parameter ergeben sich zu

$$M_0 = (590,3 \pm 2,1) \text{ mV} \quad (22)$$

$$T_2 = (1,600 \pm 0,010) \text{ s} \quad (23)$$

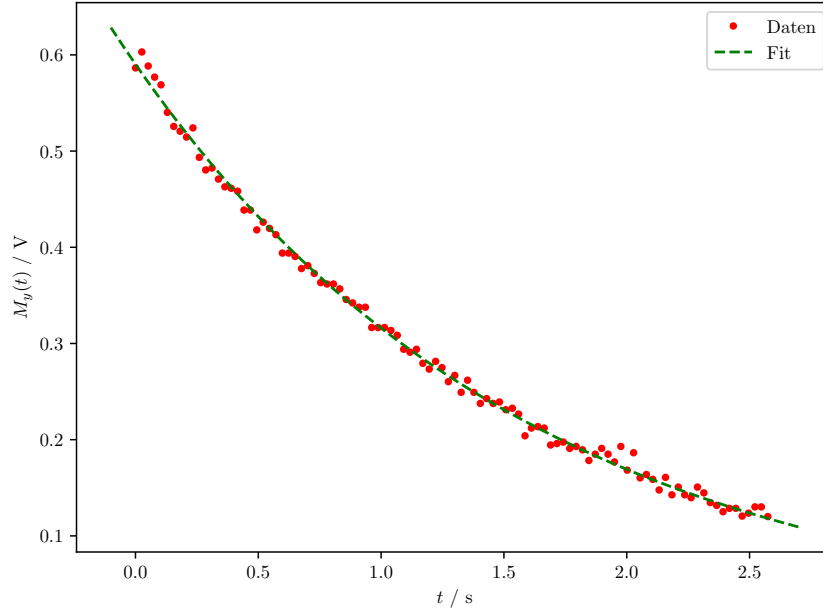


Abbildung 5: Peaks aus Abbildung 4b, gefittet mit einer Exponentialfunktion nach (18).

4.4 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Zu Beginn dieses Versuchsteils wird z auf -10 und N auf 1 gesetzt. Um den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, muss der Feldgradient G bekannt sein. Dieser errechnet sich aus

$$G = \frac{4 \cdot 2,2}{d \gamma t_{1/2}} \quad (24)$$

mit $d = 4,4 \text{ mm}$, dem gyromagnetischen Faktor $\gamma = 42,576 \text{ MHz T}^{-1}$ [2] und der Halbwertszeit $t_{1/2}$. Während der Messung wurden für die verschiedenen Spin-Echos die x -Werte der halben Höhe der Peaks aufgenommen und sind in Tabelle 4 dargestellt. Die Differenz der x -Werte ist die Halbwertsbreite, welche auch in Tabelle 4 zu sehen ist. Zur Berechnung wurde der Mittelwert der Differenzen gebildet, dieser ergibt sich zu $t_{1/2} = (77,27 \pm 4,31) \mu\text{s}$. Damit errechnet sich G zu $0,608 \text{ T m}^{-1}$.

Tabelle 4: x -Werte der halben Höhe der Peaks und die daraus errechnete Halbwertsbreite $t_{1/2}$

x_1 / ms	x_2 / ms	$t_{1/2} / \text{ms}$
10.058	9.966	0.092
12.058	11.956	0.102
14.054	13.966	0.088
15.858	15.771	0.087
18.054	17.965	0.089
19.968	20.060	0.091
21.979	22.057	0.078
23.970	24.041	0.071
25.980	26.051	0.071
27.974	28.039	0.065
29.987	30.046	0.059
31.983	32.040	0.057
33.986	34.040	0.054

Um schließlich die Diffusionskonstante zu bestimmen, wird die Funktion

$$M_y(t) = M_0 \exp(-t/T_2) \exp(-D \gamma^2 G^2 \frac{t^3}{12}) + M_1 \quad (25)$$

gefittet an die Messwerte aus Tabelle 5 ($t = 2\tau$). Mit dem bekannten gyromagnetischen Faktor und dem errechneten Feldgradienten G aus (24) ergeben sich als Parameter des Fits

$$M_0 = (216 \pm 5) \text{ mV} \quad (26)$$

$$D = (1,69 \pm 0,13) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (27)$$

$$M_1 = (0,036 \pm 0,005) \text{ V} . \quad (28)$$

Tabelle 5: Messwerte der Verzögerungszeit und der Tiefe der Peaks bei maximalem Feldgradienten

τ / ms	$M_y(t)$ / mV
5.0	-240.0
6.0	-220.0
7.0	-190.0
8.0	-175.0
9.0	-157.5
10.0	-140.0
11.0	-110.0
12.0	-100.0
13.0	-77.5
14.0	-65.0
15.0	-52.5
16.0	-45.0
17.0	-37.5

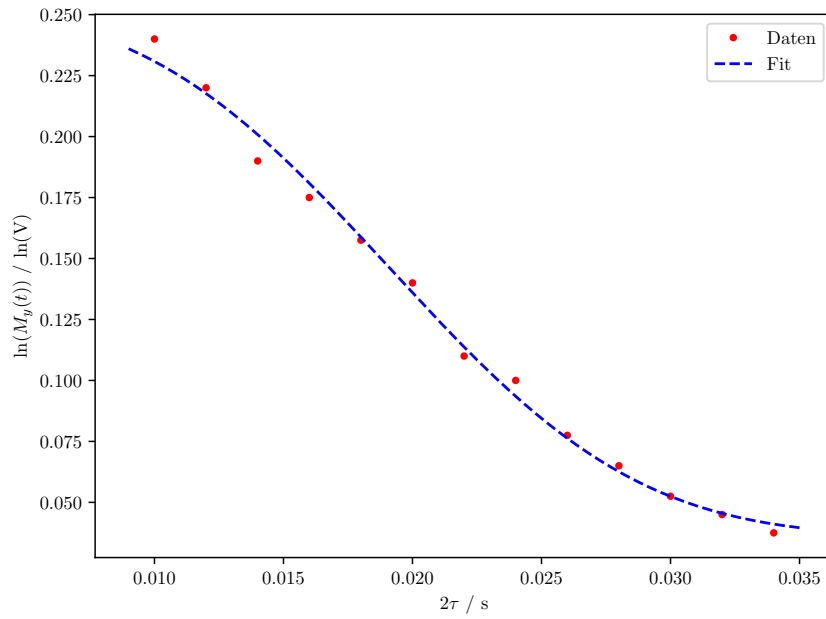


Abbildung 6: Grafische Darstellung der Messwerte und des Fits.

Die grafische Darstellung der Messwerte und des Fits befindet sich in Abbildung 6.

Aus der Diffusionskonstante soll nach

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi r \eta} \quad (29)$$

der Molekülradius r bestimmt werden. Dazu wird die Viskosität η benötigt. Diese bestimmt sich nach

$$\eta(T) = \rho \alpha (t - \delta), \quad (30)$$

mit der Dichte ρ , einer Eichkonstante $\alpha = 1,024 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ s}$ und δ aus einem Zusammenhang mit der Zeit t , der in Tabelle 6 aufgetragen ist.

Tabelle 6: Zusammenhang zwischen δ und t

t / s	δ / s
350.0	3.4
400.0	2.6
450.0	2.1
500.0	1.7
600.0	1.2
700.0	0.9
800.0	0.7
900.0	0.5
1000.0	0.4

Mit einer gemessenen Zeit von 935,7 s ergibt sich aus einem linearen Fit mit den letzten vier Werten aus Tabelle 6 für $\delta = 0,479 \text{ s}$. Damit ergibt sich eine Viskosität von $0,00096 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für $\rho = 998,2 \text{ kg m}^{-3}$ bei $T = 293,15 \text{ K}$. Mit diesem Wert ergibt sich für den Molekülradius aus (29) ein Wert von $r = (1,33 \pm 0,10) \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

Um diesen Wert mit theoretischen Berechnungen zu vergleichen werden nach

$$\rho = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\frac{4}{3}\pi r^3} \cdot 0.74 \quad (31)$$

und

$$r_{\text{VdW}} = \left(\frac{3k_B T_k}{128\pi P_k} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (32)$$

Werte für den Molekülradius berechnet. (31) stammt aus der Annahme, dass die Moleküle der Flüssigkeit eine hexagonal dichteste Kugelpackung einnehmen; (32) stammt aus der Annahme, dass es sich um ein Van-der-Waals Gas am kritischen Punkt handelt. Es ergeben sich mit $m_{\text{H}_2\text{O}} = 28,89 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, $T_k = 647,05 \text{ K}$ [3], $P_k = 22,04 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ [3] und der bekannten Dichte:

$$r_{\text{hcp}} = 1,7228 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (33)$$

$$r_{\text{VdW}} = 1,4461 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (34)$$

5 Diskussion

5.1 Bestimmung der longitudinalen und transversalen Relaxationszeit

Zur Bestimmung der Relaxationszeiten lässt sich sagen, dass die Messung gut verlaufen ist. Es gilt nach (21) und (23) $T_1 > T_2$, was zu erwarten war. Außerdem legen die guten Übereinstimmungen der Fits aus (3) und (5) nahe, dass die Messung gut verlaufen ist.

5.2 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ist gut verlaufen. In Abbildung 6 wird ersichtlich, dass der Fit gut dem Verlauf der Daten folgt. Im Vergleich mit dem Literaturwert von $2,023 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 20°C [4] liegt der von uns bestimmte Wert darunter, sogar unter dem Wert für eine Temperatur von 15°C . Da die Temperatur im Verlaufe der Durchführung nicht bestimmt wurde, wurden 20°C für die Rechnungen angenommen. Damit ist die Temperatur eine Fehlerquelle, die bei einer erneuten Durchführung des Experimentes durch eine Messung bestimmt werden sollte, um unter anderem bessere Vergleiche mit Literaturwert zu gewährleisten. Außerdem wird aus Vergleichen mit den Messungen anderer Gruppen wird ersichtlich, dass diese kleinere minimale und größere maximale Werte aufgenommen haben. Zumindest an der oberen Grenze war dies in unserem Fall nicht unbedingt möglich, da sich die Peaks ab 18 ms nicht mehr vom Rauschen unterscheiden haben. Hier wäre eine wiederholte Messung mit angepasster Justage und mehr aufgenommenen Messwerten eine Möglichkeit, um den Wert zu verbessern.

5.3 Bestimmung des Molekülradius

Die Bestimmung des Molekülradius aus der Diffusionskonstante ist gut verlaufen. Der Wert liegt von der Größenordnung her in einem Bereich, der allgemein als Radius für Atomkerne angesehen wird ($\sim 10^{-10} \text{ m}$). Allerdings liegt keiner der beiden berechneten Theoriewerte im Fehlerintervall des Radius, im Falle von (34) ist die Abweichung allerdings nur klein. Sie beträgt $(8 \pm 7) \%$ für (34) und $(23 \pm 6) \%$ für (33). Bei einem besseren Diffusionskoeffizienten würde sich auch der errechnete Molekülradius den Theoriewerten angleichen.

Literatur

- [1] Physikalisches Praktikum der TU Dortmund. *V49: Messung von Diffusionskonstanten mittels gepulster Kernspinresonanz*. Abgerufen am 02. Januar 2019. URL: <http://129.217.224.2/HOMEPAGE/PHYSIKER/MASTER/SKRIPT/V49.pdf>.
- [2] Spektrum.de. *gyromagnetisches Verhältnis*. Abgerufen am 16. Januar 2019. URL: <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/gyromagnetisches-verhaeltnis/6232>.
- [3] Spektrum.de. *kritischer Punkt*. Abgerufen am 17. Januar 2019. URL: <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/kritischer-punkt/5123>.
- [4] Manfred Holz, Stefan 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: *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (Okt. 2000). DOI: 10.1039/B005319H.