

V 49

## **Messung von Diffusionskonstanten mittels gepulster Kernspinresonanz**

Yvonne Kasper  
yvonne.kasper@udo.edu

Robert Appel  
robert.appel@udo.edu

Durchführung: 28.01.2019

Abgabe: DATUM

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Theorie</b>	<b>1</b>
1.1	Ziel . . . . .	1
1.2	Magnetisierung einer Probe . . . . .	1
1.3	Methoden zur Messung der Relaxationszeiten . . . . .	2
1.4	Spinrelaxation einer flüssigen Probe . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Durchführung</b>	<b>6</b>
2.1	Versuchsaufbau . . . . .	6
2.2	Durchführung . . . . .	7
<b>3</b>	<b>Auswertung</b>	<b>8</b>
3.1	Bestimmung der Relaxationszeit $T_1$ . . . . .	8
3.2	Bestimmung der Relaxationszeit $T_2$ . . . . .	9
3.3	Bestimmung der Diffusionskonstante . . . . .	11
3.4	Bestimmung der Viskosität . . . . .	12
3.5	Bestimmung der Molekülradien . . . . .	12
<b>4</b>	<b>Diskussion</b>	<b>13</b>
4.1	Relativer Fehler . . . . .	13
4.2	Relaxationszeiten $T_1$ & $T_2$ . . . . .	13
4.3	Viskosität und Diffusionskonstante . . . . .	13
4.4	Vergleich der Molekülradien . . . . .	13
	<b>Literatur</b>	<b>14</b>

# 1 Theorie

## 1.1 Ziel

Mit gepulster Kernspinresonanz (NMR) kann der zeitliche Verlauf der Magnetisierung einer Probe, unter Einwirkung eines Hochfrequenzfeldes untersucht werden. Die dabei auftretenden Relaxationsprozesse werden unter Verwendung zweier charakteristischer Relaxationszeiten beschrieben. Aus diesen Größen wird die Diffusionskonstante von Wasser bestimmt.

## 1.2 Magnetisierung einer Probe

Durch ein Magnetfeld  $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$ , hier in Richtung der z-Achse, spalten die Energieniveaus in  $2I + 1$  äquidistante Unterniveaus, mit einem Energieabstand von  $\Delta E = \hbar B_0 \gamma$  auf. Dabei beschreibt  $I$  die Spinquantenzahl. Mit der Orientierungsquantenzahl  $m$  mit  $-I \leq m \leq I$  kann zwischen den Zuständen unterschieden werden. Wenn sich die Probe im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung befindet, sind die Niveaus gemäß der Boltzmannverteilung unterschiedlich besetzt. Es ergibt sich eine mittlere Kernspinpolarisation, die für Protonen mit  $I = 1/2$  und unter der Annahme  $m\gamma B_0 \hbar \ll k_B T$  mit

$$\langle I_z \rangle = -\frac{\hbar^2 \gamma B_0}{4 k_B T} \quad (1)$$

genähert werden kann. Hier bezeichnet  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis des Kerns,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur und  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum. Durch die Kernspinpolarisation wird über die magnetischen Momente  $\vec{\mu}_i$  eine Magnetisierung der Probe erzeugt. Der Betrag der Magnetisierung in Richtung des Magnetfelds ist

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

wobei  $\mu_0$  die Permeabilität des Vakuums und  $N$  die Anzahl der Momente pro Volumeneinheit bezeichnet.

Um das zeitliche Verhalten der Probenmagnetisierung zu untersuchen, kann klassisch vorgegangen werden, da die Anzahl an Einzelmomenten  $N$  mit etwa  $10^{28}/\text{m}^3$  groß genug ist. Auf die Probenmagnetisierung  $\vec{M}$  wirkt im externen Magnetfeld  $\vec{B}_0$  ein Drehmoment  $\vec{D} = \vec{M} \times \vec{B}_0$ . Dies führt zu einer Präzessionsbewegung um die Richtung des Magnetfelds. Die Frequenz dieser Präzessionsbewegung wird Larmor-Frequenz genannt und beträgt

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

Wird die Probenmagnetisierung durch ein Äußeres Feld aus ihrer Gleichgewichtslage entfernt, relaxiert sie nach Ende der Störung wieder in die Ausgangslage zurück. Die Relaxion wird über die Blochschen-Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{dM_z}{dt} &= \frac{M_0 - M_z}{T_1} \\ \frac{dM_x}{dt} &= \gamma B_0 M_y - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma B_0 M_x - \frac{M_y}{T_2}, \end{aligned} \quad (4)$$

beschrieben. Die auftretenden charakteristischen Zeitkonstanten  $T_1$  und  $T_2$  beschreiben dabei unterschiedliche Effekte. Die sogenannte longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  bezeichnet die Veränderung des Magnetfelds parallel zur Achse des Magnetfeldes. Sie beschreibt auch die Zeit in der bei Festkörpern Energie aus dem Kernspinsystem in Gitterschwingungen umgewandelt wird. Die Bezeichnung wird

auch bei flüssigen Proben beibehalten. Die Zeitkonstante  $T_2$  wird transversale oder Spin-Spin-Relaxationszeit bezeichnet. Diese Größe beschreibt die Änderung der senkrechten Komponente der Probenmagnetisierung zur Richtung des externen magnetischen Feldes. Durch Wechselwirkungen der Spins mit ihren Nachbarn nimmt die Magnetisierung senkrecht zu  $\vec{B}$  ab.

Um die Probenmagnetisierung aus dem Gleichgewicht zu entfernen wird ein Hochfrequenzfeld  $\vec{B}_{\text{HF}}$  senkrecht zu  $\vec{B}_0$  angelegt. Dieses kann in zwei zirkular polarisierte Felder mit den Frequenzen  $\pm\omega$  zerlegt werden. Liegt die positive Frequenz in der Nähe der Larmorfrequenz, so kann der Einfluss des anderen Feldes vernachlässigt werden. Das Hochfrequenzfeld lässt sich somit durch

$$B_x = B_1 \cos(\omega t) \quad B_y = B_1 \sin(\omega t)$$

darstellen. Um die Blochschen Differentialgleichungen 4 zu Lösen, wird das System in ein Koordinatensystem transformiert, das mit der Frequenz  $\omega$  um  $\vec{B}_0$  rotiert. Im neuen System  $\{x', y', z'\}$  ist  $\vec{B}_{\text{HF}}$  zwar konstant (hier in  $x'$ -Richtung), jedoch sind die Einheitsvektoren zeitabhängig. Durch das Einführen eines effektiven Magnetfeldes

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \quad (5)$$

lässt sich die zeitliche Änderung der Probenmagnetisierung durch

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B}_{\text{eff}}) \quad (6)$$

darstellen, was eine Präzession von  $\vec{M}$  um die Feldrichtung  $\vec{B}_{\text{eff}}$  beschreibt. Im Resonanzfall ist die Frequenz des Hochfrequenzfeldes die Larmorfrequenz und die Magnetisierung präzediert mit einem Öffnungswinkel von  $90^\circ$  um die  $\vec{B}_1$ -Achse. Wird das Hochfrequenzfeld für die Zeit

$$\Delta t_{90} = \frac{\pi}{2\gamma B_1} \quad (\text{mit } \Delta t_{90} \ll T_1, T_2) \quad (7)$$

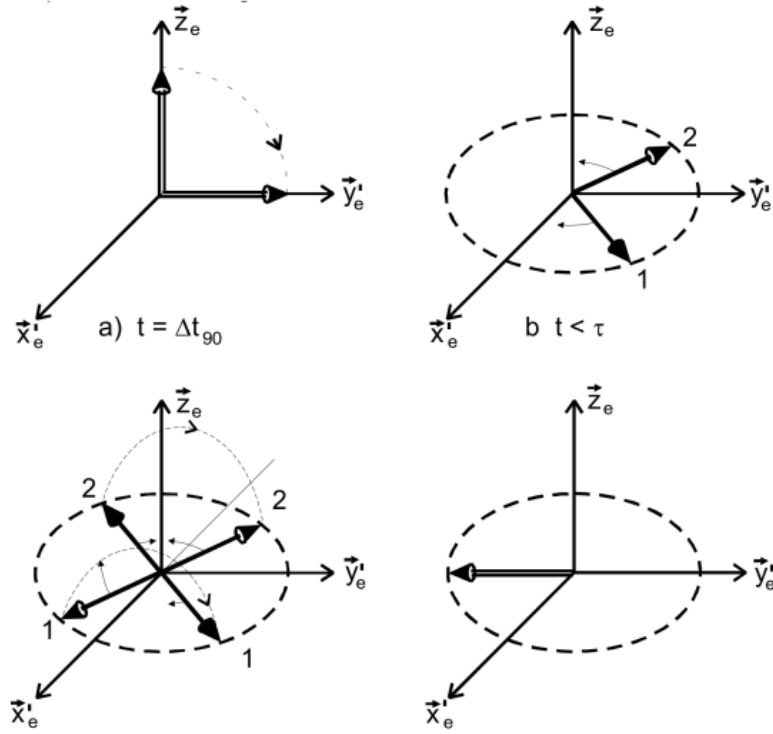
eingeschaltet, dreht sich die Magnetisierung aus der  $z$ -Richtung in die  $y$ -Richtung. Ebenso lässt sich ein  $180^\circ$ -Puls realisieren, der die Magnetisierung in die negative  $z$ -Richtung dreht.

### 1.3 Methoden zur Messung der Relaxationszeiten

**Der freie Induktionszerfall** Wird die Probenmagnetisierung um  $90^\circ$  aus der Gleichgewichtslage entfernt, präzediert sie in der Ebene senkrecht dazu. Durch Relaxationsprozesse kehrt die Magnetisierung in die Gleichgewichtslage zurück. Dies wird freier Induktionsfall genannt und liegt an dem statischen Magnetfeld  $\vec{B}_0$ , jedoch benötigt es dazu ein ideal homogenes Magnetfeld.

Da ein reales Magnetfeld jedoch zwangsläufig inhomogen ist, erfahren nicht alle Spins in einer realen Probe den selben Betrag. Dazu kann der Einfluss der Dipolfelder der benachbarten Spins kommen, woraus eine Verteilung von Larmorfrequenzen für die einzelnen Spins resultiert. Dies führt zu einer Dephasierung der Spins untereinander und infolge dessen zu einem Zerfall der transversalen Magnetisierung. Aus diesem Grund kommt zu der transversale Zeitkonstante  $T_2$  noch eine weitere Zeitkonstante  $T_{\Delta B}$  hinzu, die aus der apparativen Inhomogenität des Magnetfelds entsteht. Dies macht den freien Induktionsfall häufig kompliziert zu beschreiben, und die Berechnung von  $T_2$  ist nur für  $T_{\Delta B} \gg T_2$  möglich.

**Das Spin-Echo-Verfahren** Der Störeffekt der Inhomogenität des Magnetfelds kann durch das Spin-Echo-Verfahren korrigiert werden, wenn die Inhomogenität zeitlich konstant ist. Hierzu sind zwei Hochfrequenzpulse notwendig. Wenn das Magnetfeld  $\vec{B}_0$  in  $z$ -Richtung zeigt, dann dreht ein erster  $90^\circ$  Puls die Magnetisierung in die  $y$ -Richtung.

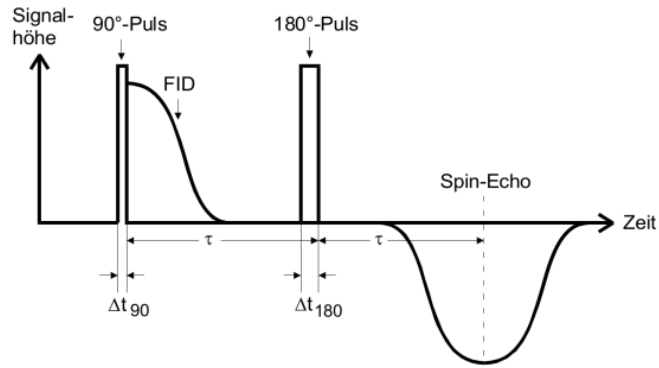


**Abbildung 1:** Darstellung des Verhalten der Spins bei dem Spin-Echo-Verfahren [2].

Dort tritt während der Präzession, im Zeitraum  $\tau \gg \Delta t_{90}$  um die z-Achse, eine Dephasierung auf. Nach einer Zeit  $T_{\Delta B}$  ist praktisch kein Induktionssignal mehr zu messen, da die Spins zu weit auseinander gelaufen sind. Am Ende des Zeitraums  $\tau$  wird ein  $180^\circ$ -Puls auf die Probe gegeben. Dadurch werden die Spins um die x-Achse gedreht und laufen deswegen wieder zusammen. Nach einem weiteren Zeitraum  $\tau$  sind die Spins wieder in Phase. Der zeitliche Verlauf ist in Abbildung 1 dargestellt. Da das transversale Magnetfeld mit der Relaxationszeit  $T_2$  abklingt, erfolgt auch ein Abfall in der Signalstärke. In Abbildung 2 ist der zeitliche Verlauf der Signalstärke dargestellt. Da auch irreversible Dephasierungsprozesse auftreten, wird Signal nach  $2\tau$  nicht mehr so hoch sein wie am Anfang. Die Höhe des Spin-Echos  $M_Y$  in Abhängigkeit der Zeit wird durch eine Exponentialfunktion

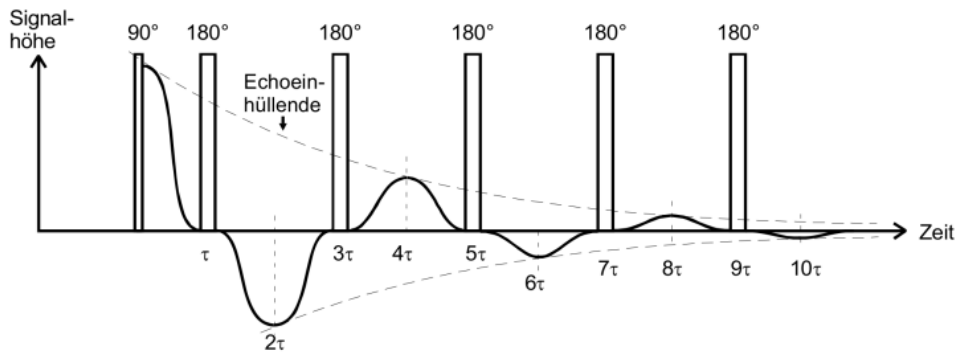
$$M_Y = M_0 \exp(-t/T_2) \quad (8)$$

beschreiben.



**Abbildung 2:** Darstellung Signalverlaufs bei dem Spin-Echo-Verfahren [2].

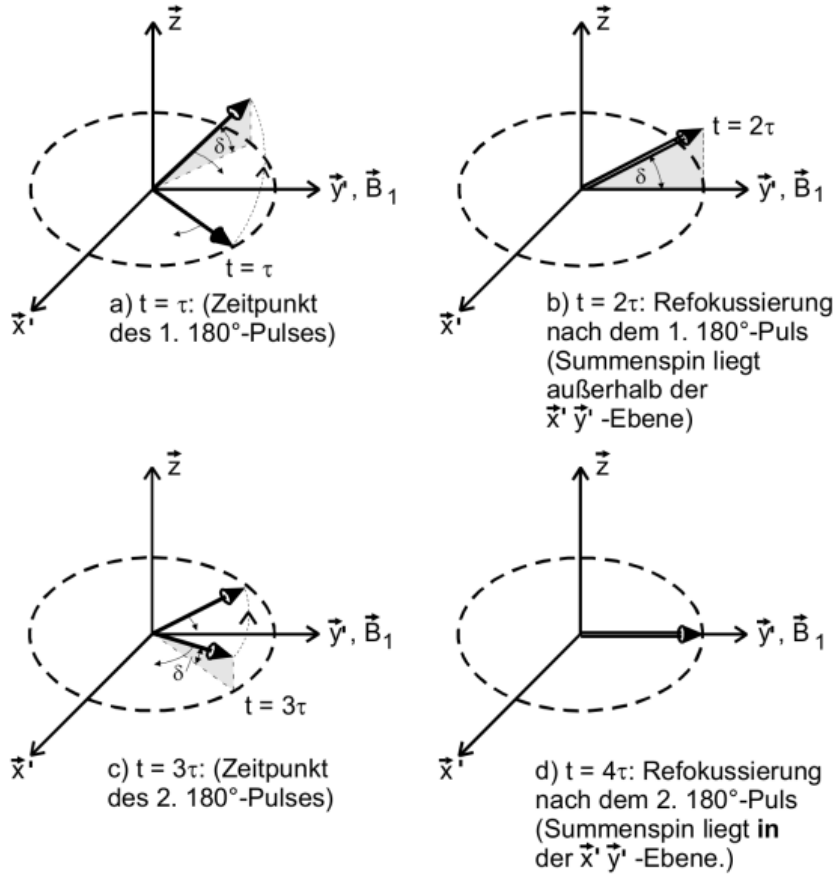
**Die Carr-Purcell- und die Meiboom-Gill-Methode** Um nicht nach jeder Messung des Spin-Echos warten zu müssen, bis die Magnetisierung wieder in der Gleichgewichtslage ist, nutzt die Carr-Purcell Methode eine Reihe von  $180^\circ$ -Pulsen im äquidistanten Abstand von  $2\tau$ . Der Signalverlauf ist in Abbildung 3 dargestellt.



**Abbildung 3:** Darstellung des Signalverlaufs bei der Carr-Purcell-Methode [2].

Die Spins werden immer zum Zeitpunkt  $2n\tau$  wieder fokussiert, jedoch nimmt die Amplitude exponentiell ab. Daraus lässt sich  $T_2$  bestimmen, wenn die Justage der  $180^\circ$ -Pulse exakt ist. Ist dies nicht der Fall, addieren sich die Fehler bei jedem Schritt, wodurch ein geringerer Wert als  $T_2$  gemessen wird.

Bei der Meiboom-Gill-Methode wird dieses Problem behoben, in dem die  $180^\circ$ -Pulse zu den  $90^\circ$ -Pulsen um  $90^\circ$  in der Phase verschoben werden. In Abbildung 4 ist das Verfahren dargestellt. Die Schwingung wird in den  $180^\circ$ -Pulsen um  $90^\circ$  gegen die  $90^\circ$ -Pulse phasenverschoben. Folglich werden die einzelnen Spins nicht um die x-Achse, sondern um die y-Achse gedreht, da  $\vec{B}_1$  nun in die y-Achse zeigt. So gleicht sich der Fehler  $\delta$  bei den Einstellungen der  $180^\circ$ -Pulse durch den darauf folgenden Puls wieder aus.



**Abbildung 4:** Darstellung des Verhalten der Spins bei der Meiboom-Methode [2].

Diese Methode liefert für alle geradzahle Echos das richtige  $T_2$ . Außerdem findet die Refokussierung in der x-y-Ebene statt, weshalb alle Echos das selbe Vorzeichen haben. Dies ist bei der Carr-Purcell-Methode nicht der Fall.

#### 1.4 Spinrelaxation einer flüssigen Probe

In einer flüssigen Probe muss beachtet werden, dass die sich die Spins auf Grund der Brownschen Molekularbewegung bewegen und deswegen das statischen Magnetfeld nicht zeitunabhängig wahrnehmen. Zur Beschreibung muss die Diffusionsstromdichte

$$\vec{j} = -D \nabla \left( \frac{N}{V} \right) \quad (9)$$

mit der Diffusionskonstante  $D$ , der Teilchenzahl  $N$  und dem Volumen  $V$  definiert werden. In Verbindung mit den Blochschen Gleichungen ergibt sich für die Änderung der Magnetisierung

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \underbrace{\gamma (\vec{M} \times \vec{B})}_{\text{Präzession}} - \underbrace{\frac{M_x \vec{x} + M_y \vec{y}}{T_2} - \frac{(M_z - M_0) \vec{z}}{T_1}}_{\text{Relaxation}} + \underbrace{(\vec{x} + \vec{y} + \vec{z}) D \Delta M}_{\text{Diffusion}}. \quad (10)$$

Zu dem Magnetfeld wird der Feldgradient  $G$  des von außen angelegten Feldes hinzugezogen :

$$B_z = B_0 + Gz. \quad (11)$$

Innerhalb der Probe ist der Gradient  $G$  konstant. So lässt sich der Ausdruck

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

mit

$$T_D = \frac{3}{D\gamma^2 G^2 \tau^2}$$

für die  $y$ -Komponente der Magnetisierung gewinnen. Hierbei ist  $\tau$  die Zeitkonstante, wie bei der Carr-Purcell- oder der Meiboom-Gill-Methode, zwischen dem  $90^\circ$ - und dem  $180^\circ$ -Puls. Es ergibt sich ein zweiter exponentieller Faktor aufgrund der Diffusion der zum Zerfall der Magnetisierung beiträgt. Die beschriebenen Methoden können für Flüssigkeiten angewendet werden, wenn  $T_D$  groß gegen  $T_2$  ist. Für die Zeitabhängigkeit der Magnetisierung lässt sich

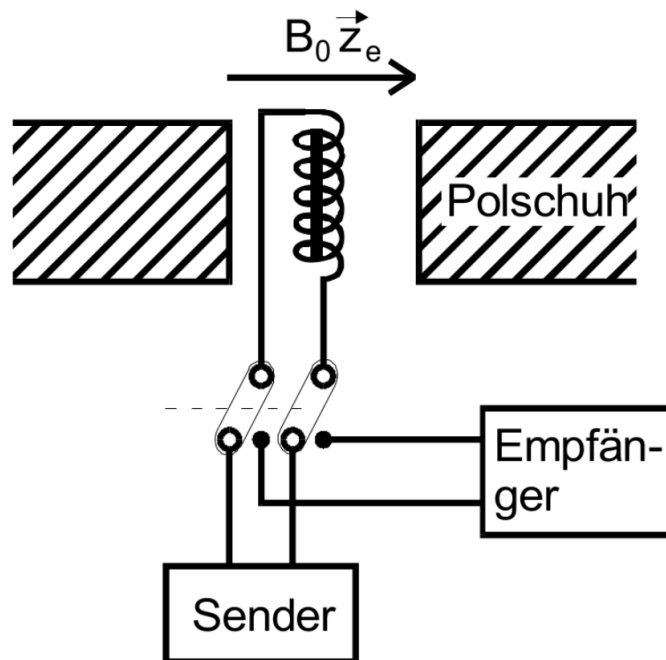
$$M_y(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{1}{12} D \gamma^2 G^2 t^3\right) \quad (12)$$

mit  $t = 2\tau$ , definieren, woraus sich bei Variation von  $t$  die Diffusionskonstante ermitteln lässt.

## 2 Durchführung

### 2.1 Versuchsaufbau

Die zu untersuchende Probe befindet sich innerhalb einer Spule. Spule und Probe sind von einem konstanten Elektromagneten umgeben, welcher ein weitestgehend homogenes Feld senkrecht zu der Spule erzeugt. Mit der Spule wird das Hochfrequenzfeld erzeugt. Mittels eines Senders können die hochfrequenten Ströme gesteuert werden und ein Empfänger misst das Induktionssignal, welches durch die Präzession der Magnetisierung der x-y-Ebene entsteht. In Abbildung 5 ist der Versuchsaufbau graphisch dargestellt.



**Abbildung 5:** Graphische Darstellung des Versuchsaufbaus [2].



Der Versuchsaufbau befindet sich in einer Apparatur von Teachspin, die bereits verkabelt und an ein geeignetes Oszilloskop angeschlossen ist. Die Einstellungen der Parameter wurde mittels einer Probe aus Wasser mit paramagnetische Zentren durchgeführt. Dies dient zur Verkürzung der Relaxationszeiten, was die Zeiten verringert, die abgewartet werden muss bevor die Magnetisierung wieder in die Gleichgewichtslage zurückgekehrt ist. Die ersten Einstellungen der Shim-Parameter, die zur Regelung der Gradientenspulen dienen sind

$$x = 0,3 \quad y = -4,5 \quad z = 3,52 \quad z^2 = -2,65.$$

Desweiteren wurde der A-Puls auf  $2\mu\text{s}$ , die Frequenz des Senders auf 21,7 MHz und die Wiederholzeit auf 0,5 s eingestellt.

Auf diesen Einstellungen aufbauend wird die Resonanzfrequenz gesucht indem der auf dem Oszilloskop angezeigten Signalverlauf des freien Induktionsfall optimiert wird. Ist die Resonanzfrequenz getroffen, wenn also die eingestellte Frequenz gleich der Larmorfrequenz ist, zeigen sich keine Oszillationen im Signal. Das Magnetfeld kann im rotierenden Koordinatensystem als statisch angesehen werden.

Die Shim-Parameter werden optimiert um das Magnetfeld so homogen wie möglich zu bekommen, was sich auf dem Oszilloskop durch einen freien Induktionsfall mit langer Zerfallsdauer zeigt. Der Wert für den A-Puls wird so eingestellt, dass er einen  $90^\circ$ -Puls erzeugt. Die Wiederholzeit P ist so eingestellt, dass sie mindestens  $2\tau$  beträgt, damit die Antwort des Systems abgewartet wird.

Für die eigentliche Vermessung einer Wasserprobe, können die eingestellten Parameter beibehalten werden, da sich die zugesetzten paramagnetische Zentren in der Justageprobe nicht auf die Resonanzfrequenz auswirken. Jedoch ist zu beachten das die beiden Proben unterschiedlich hoch gefüllt sind. Durch die Inhomogenität des Hochfrequenzfeldes ergibt sich dadurch eine Verteilung der Pulsängen, was dazu führt das die Pulsänge nicht optimal eingestellt werden kann.

## 2.2 Durchführung

**Messung von  $T_1$**  Der B-Puls wird als  $90^\circ$ -Puls eingestellt und der A-Puls als  $180^\circ$ -Puls. Mit dem Oszilloskop wird die Höhe des Signals am  $90^\circ$ -Puls für mehrere Pulsabstände  $\tau$  vermessen.

**Messung von  $T_2$**  Die Pulsängen werden so eingestellt, dass A ein  $90^\circ$ -Puls und B ein  $180^\circ$ -Puls darstellt. Der Signalverlauf aus 3 wird, mit einer sinnvollen Anzahl an Pulsen reproduziert. Ein Bild wurde angefertigt. Mit dem Schalter *MG* lässt sich die Meiboom-Gill-Methode einschalten. Die Anzahl der Wiederholungen wird so eingestellt, dass das Signal auf ein Drittel der Ursprungsamplitude abgefallen ist. Das Signalbild wird sowohl als Bild aus auch Ascii-Datei gespeichert. Um sicherzugehen das  $T_2$  klein gegen  $T_D$  ist, wird auf dem Oszilloskop überprüft, dass Veränderungen von  $\tau$  keine Veränderungen im Abklingverhalten der Signalamplitude nachsichziehen.

**Messung der Diffusionskonstante** Ein Feldgradient wird in z-Richtung eingestellt, in dem die Shim-Einstellungen maximal von denen eines homogenes Feldes verstellt werden. Es wird die Amplitudenhöhe in Abhängigkeit von  $\tau$  vermessen. Mit dem Oszilloskop wird die Halbwertbreite bestimmt, woraus der Gradient bestimmt werden kann.

**Messung der Viskosität** Das Ubbelohde-Viskosimeter wird verwendet um die Viskosität von Wasser zu bestimmen. Die temperaturabhängige Viskosität  $\eta$  wird aus der Zeit  $t$  bestimmt, die das Wasser braucht um durch eine Kappilare zu fließen. Mit der Dichte  $\rho$ , einer Eichkonstante  $\alpha = 1,024 \cdot 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}^2$  und einer Apparatur Korrektur  $\delta$  ergibt sich die Formel

$$\eta(T) = \rho\alpha(t - \delta) \quad (13)$$

In der Tabelle 1 sind die Korrekturwerte  $\delta$  für die jeweiligen Durchflusszeiten  $t$  angegeben.

**Tabelle 1:** Die Werte der apparativen Korrektur  $\delta$  in Abhängigkeit von der Durchflusszeit  $t$ .

$t / \text{s}$	$\delta / \text{s}$
350	3,4
400	2,6
450	2,1
500	1,7
600	1,2
700	0,9
800	0,7
900	0,5
1000	0,4

### 3 Auswertung

**Justage** Nach der Justage der Apparatur wurden folgenden Shimparameter eingestellt.

$$x = -1,58 \quad y = -6,6 \quad z = 3,68 \quad Z^2 = -1,72$$

Die Frequenz wurde auf 21,715 24 MHz eingestellt. Die Phase auf 161° einjustiert. Die Periode zwischen den Pulsen wurde 11 s gewählt. Für die Messung von  $T_2$  und der Diffusionskonstante jedoch auf 8 s nachjustiert.

#### 3.1 Bestimmung der Relaxationszeit $T_1$

Zur Messung der Relaxationszeit  $T_2$  wurde die induzierte Spannung gegen den variierten Pulsabstand  $\tau$  gemessen und in Abbildung 6 aufgetragen. Nach [2] ist der Zusammenhang der beiden Messgrößen gegeben über

$$U_z = U_0 \cdot \left( 1 - 2 \exp \left( -\frac{\tau}{T_1} \right) \right) + b, \quad (14)$$

dabei bezeichnet  $U_z$  die induzierte Spannung. Durch nicht-lineare Ausgleichsrechnung ergibt sich  $U_0 = (0,667 \pm 0,004) \text{ V}$ ,  $b = (-0,007 \pm 0,004) \text{ V}$  und  $T_1 = (2,28 \pm 0,03) \text{ s}$ .

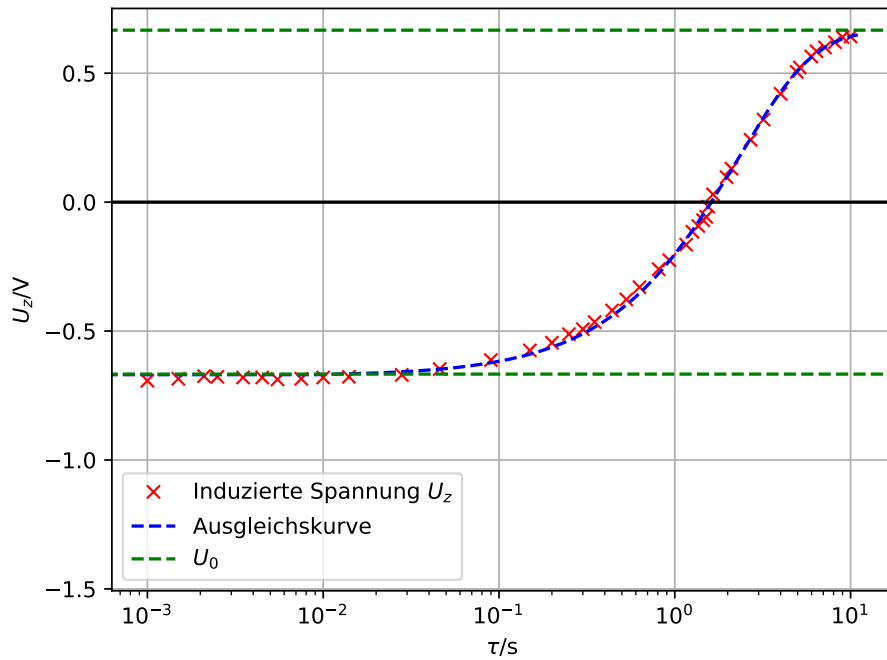


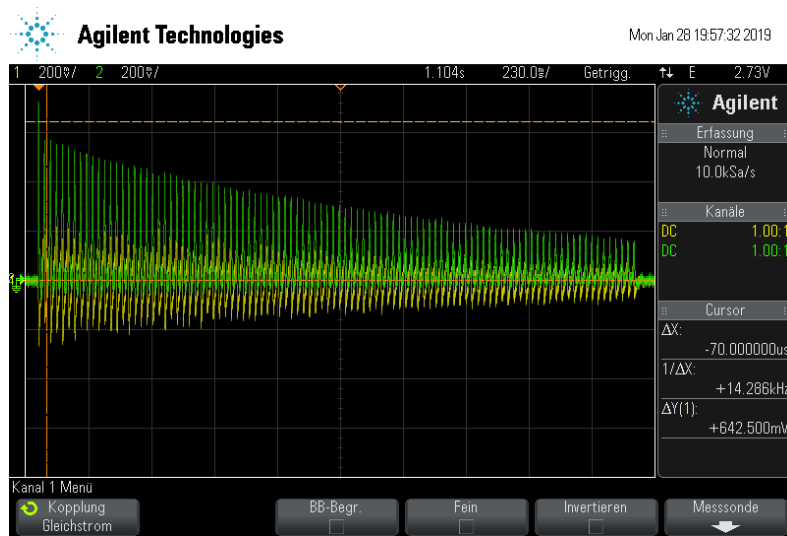
Abbildung 6: Induzierte Spannung gegen den Pulsabstand aufgetragen.

### 3.2 Bestimmung der Relaxationszeit $T_2$

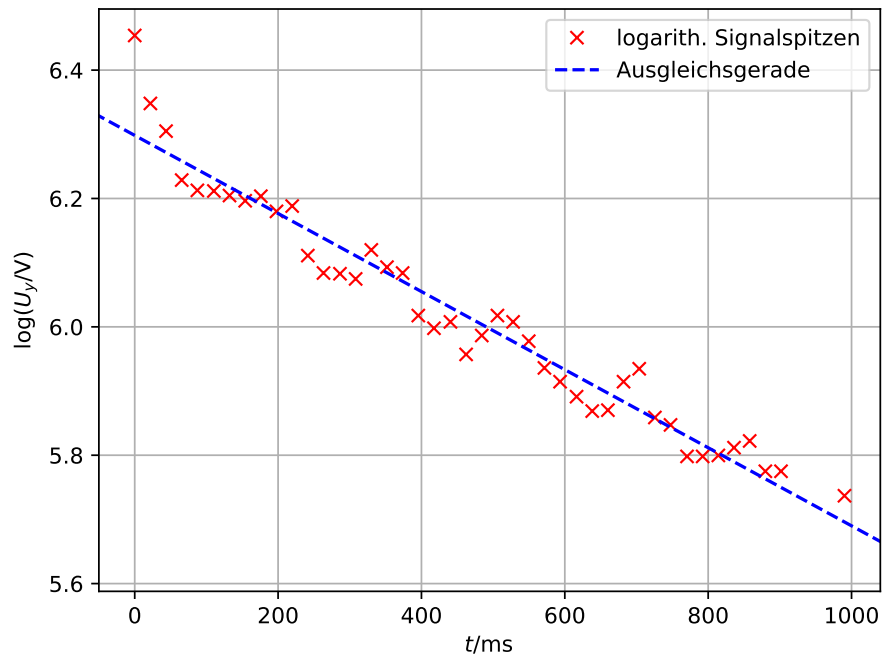
**Meiboom-Gill-Methode** Zur Bestimmung der Relaxationszeit  $T_2$  wurde mit der Meiboom-Gill-Methode die Abbildung des Signals 7 mit einem Oszilloskop erzeugt. Die dazugehörigen Werte wurden ausgelesen und die Spitzen des Signals wurden ermittelt. Aus den Werten wurden die Werte ermittelt, die die Einhüllende beschreiben, diese wurden logarithmiert und in der Abbildung 8 dargestellt. Zudem wurde mit linearer Ausgleichsrechnung eine Ausgleichsgerade berechnet. Der Zusammenhang der Messgrößen ist über die Gleichung (8) gegeben. Durch Anwendung des Logarithmus ergibt sich für die Ausgleichsgerade

$$\log(U_y) = -\frac{t}{T_2} + \log(U_0) . \quad (15)$$

Hierbei bezeichnet  $U_y$  die induzierte Spannung,  $c$  und  $U_0$  sind nur Ausgleichsparamter. Damit ergibt sich  $U_0 \approx 543 \text{ mV}$  und  $T_2 = (1,64 \pm 0,06) \text{ s}$ .



**Abbildung 7:** Abbildung des Meiboom-Gill-Signals auf dem Oszilloskop.



**Abbildung 8:** Logarithmitisierte Einhüllende gegen den Pulsabstand.

**Carr-Purcell-Methode** Desweiteren wurde mit der Carr-Purcell-Methode eine Abbildungen des charakteristischen Signals der Methode mit einem Oszilloskop erzeugt, diese ist in der Abbildung 9 dargestellt. Da die Pulslänge nicht exakt eingestellt wurde, zeigt sich die Dephasierung der Spins in dem abnehmenden Signal der Magnetisierung. Die Abnahme der Magnetisierung ist expotential wie auch im Signal zu sehen ist. Die Überschwinger in den Schwingungsbäuchen, sind ein Zeichen dafür, dass die Lamorfrequenz nicht exakt getroffen wurde.

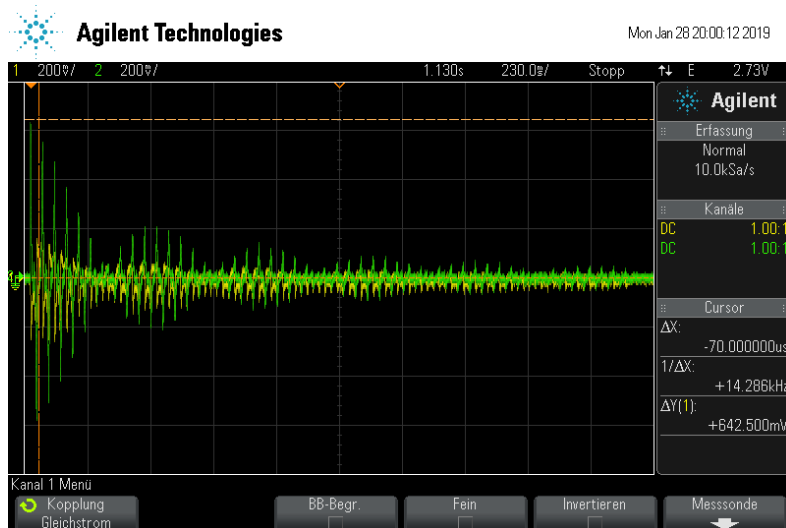


Abbildung 9: Abbildung des charakteristischen Carr-Purcell-Signals.

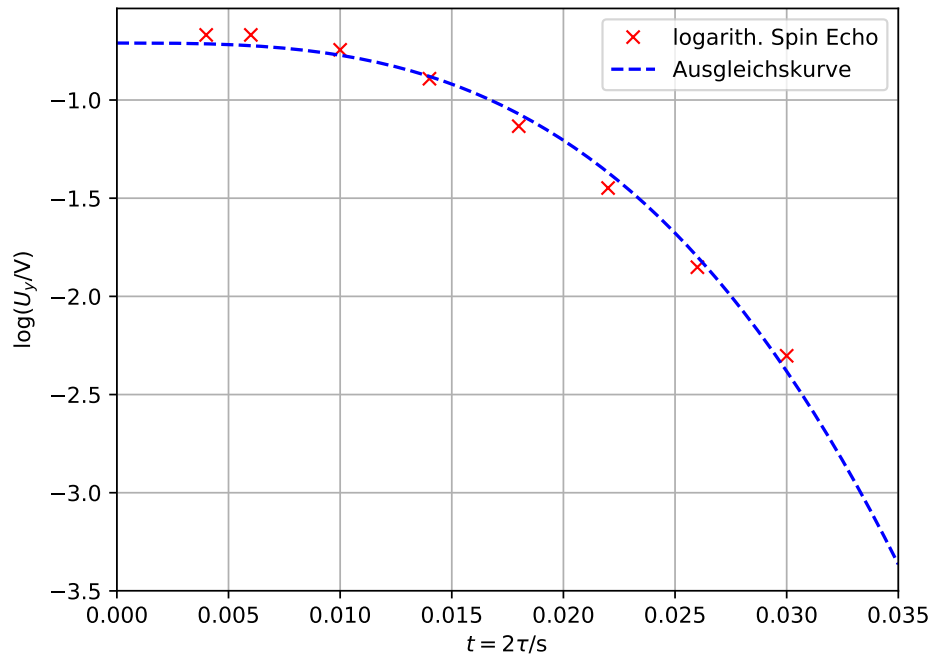
### 3.3 Bestimmung der Diffusionskonstante

Für die Messung der Diffusionskonstante  $D$  wird die Spannungsamplitude  $U_y$  gegen die variierte Pulslänge gemessen. Zudem werden mit den Cursern des Oszilloskop die Halbwertsbreiten bestimmt. Die Halbwertsbreite sollte bei jeder Messung gleich bleiben, weshalb an dieser Stelle nur über die Messwerte gemittelt wurde. Damit ergibt sich die Halbwertsbreite zu  $t_{1/2} = (8 \pm 4) \cdot 10^{-5}$  s. Die Spannungsamplitude wurde logarithmiert und gegen die Pulslänge aufgetragen. Aus dem Zusammenhang (12) folgt eine Ausgleichsgerade der Form

$$\log(U_y) = -\frac{1}{12} \cdot D \cdot A^2 \cdot t^3 - \frac{t}{T_2} - \log(U_0) \quad (16)$$

mit  $t = 2\tau$  und  $A = \gamma G = \frac{4 \cdot 2,2}{d \cdot t_{1/2}}$  gegeben über [2] .

Dabei bezeichnet  $\gamma/2\pi = (425\,774\,690 \pm 13) \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [1] das gyromagnetische Verhältnis,  $G = (0,059 \pm 0,003) \text{ T m}^{-1}$  den Feldgradienten,  $d = 4,4 \text{ mm}$  den Probendurchmesser und  $U_0$  einen Ausgleichsparamter. Zur Berechnung der Ausgleichskurve wurde der Werte für  $T_2$  aus dem voran gegangenen Kapitel verwendet. Mit linearer Ausgleichsrechnung ergibt sich  $D = (1,19 \pm 0,05) \cdot 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$  und  $U_0 \approx 0,491 \text{ V}$ . Der Prozess ist in der Abbildung 10 dargestellt.



**Abbildung 10:** Induzierte Spannung gegen die Pulslänge aufgetragen.

### 3.4 Bestimmung der Viskosität

Zur Bestimmung der Werte muss zuerst  $\delta$  bestimmt werden. Dazu wird zwischen den Werten aus Tabelle 1 linear interpoliert. Für die Durchflusszeit  $t = 917,4 \text{ s}$  folgt  $\delta = (0,3 \pm 0,2) \text{ s}$ . Für die Dichte wurde  $\rho = 1000 \text{ kg m}^{-3}$  angenommen. Dann ergibt sich aus der Gleichung (13)  $\eta = (0,000\,939\,1 \pm 0,000\,000\,2) \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

### 3.5 Bestimmung der Molekülladien

**Nach Stokes** Die Berechnung des Moleküllradius nach Stokes ist über die Formel

$$r = \frac{kT}{6\pi \cdot D \cdot \eta} \quad (17)$$

nach [2] gegeben. Für die Temperatur  $T$  wurden  $20^\circ\text{C}$  angenommen. Damit ergibt sich der Moleküllradius zu  $r = (1,92 \pm 0,08) \text{ \AA}$ .

**hcp-Kugelpackung** Bei einer hcp-Kugelpackung wird angenommen, dass 74 % des Gesamt Volumens eingenommen wird. Daraus folgt

$$V = \frac{m_{Mol}}{\rho} \cdot 0,74 \quad (18)$$

$$\Rightarrow \frac{4\pi r^3}{3} = \frac{m_{Mol}}{\rho} \cdot 0,74 \quad (19)$$

$$\Rightarrow r = \left( \frac{3m_{Mol}}{4\pi\rho} \cdot 0,74 \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{für Gesamtvolumen} \quad (20)$$

$$\Rightarrow r = 1,74 \text{ \AA} \quad \text{für hcp-Packung} . \quad (21)$$

Hierbei beschreibt  $m_{Mol}$  das Molekulgewicht, bei Wasser gegeben über  $m_{Mol} = 16 \text{ u} + 2 \cdot 1 \text{ u}$

**Van-der-Waals-Gas** Für ein Van-der-Waals-Gas ist das kritische Volumen über die Gleichung

$$V_{krit} = \frac{3kT_{krit}}{8p_{krit}} \cdot \frac{1}{4} \quad (22)$$

gegeben. Daraus folgt

$$r_{krit} = \left( \frac{3kT_{krit}}{128p_{krit}} \right)^{\frac{1}{3}} = 1,44 \text{ \AA} . \quad (23)$$

Die Gleichungen und Werte dazu wurden aus [5] entnommen.

## 4 Diskussion

### 4.1 Relativer Fehler

Alle relativen Fehler wurden nach der Formel

$$\tilde{x} = \frac{|x_{lit} - x_{mess}|}{|x_{lit}|} \cdot 100\%$$

berechnet, dabei bezeichnet  $x_{lit}$  den Literaturwert der Messgröße  $x_{mess}$ .

### 4.2 Relaxationszeiten $T_1$ & $T_2$

Es fällt auf, dass die Werte von  $T_1$  und  $T_2$  nicht gleich groß sind. Es gilt  $T_1 > T_2$  für beide ist der Literaturwert von 2,5 s gegeben [4]. Die Quelle impliziert, dass dies üblich ist. Als relative Abweichung ergibt sich für  $T_1$  8,5 % und für  $T_2$  34,2 %. Da es üblicherweise auftritt, dass  $T_2$  kleiner ist, sollte um eine Aussage über die Qualität der Messung zu machen, der relative Fehler von  $T_1$  betrachtet werden. Dieser ist hinreichend genau unter den gegebenen Umständen. Fehler sind damit zu erklären, dass die Befüllmenge der Probe nicht der, der vorgesehenen Halterung entspricht. Zudem können durch bewegen der Probe Störungen entstehen. Andere systematische Fehler könnten durch eine Verunreinigung der Probe oder Fluktuationen bzw. Inhomogenitäten der Temperatur und des B-Feldes auftreten und erklärt werden. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass die Relaxationszeiten B-Feld abhängig sind und die Relaxationszeiten der Quelle mit 1 T bestimmt wurden. Das hier verwendete B-Feld ist geringer.

### 4.3 Viskosität und Diffusionskonstante

Die Temperatur wurde bei der Messung und der Literaturwerten mit 20 °C angenommen. Der Literaturwert für die Viskosität für Wasser ist gegeben durch  $0,001 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [6] und für die Diffusionskonstante durch  $2,023 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [3] gegeben. Daraus ergibt sich eine relative Abweichung von ca. 6 % für die Viskosität und 41 % für die Diffusionskonstante. Die Messung der Viskosität ist hinreichend genau, da hier größtenteils Fehler aufgrund der menschlichen Reaktionszeit entstehen, da nur mit einer Stoppuhr gemessen wird. Außerdem wurde die Messung nur einmal durchgeführt. Die Messung der Diffusionskonstante dagegen scheint Fehler behaftet zu sein. Die Methoden mit der diese Messung durchgeführt wurde sind ähnlich der mit den die Relaxationszeiten bestimmt wurden, daher sind hier auch die gleichen Fehlerquellen aufzuführen.

### 4.4 Vergleich der Molekülladien

Zum Vergleich der Molekülladien werden die Werte der Modelle mit dem der Stokschen Formel verglichen. Der Vergleich mit  $r_{hcp}$  liefert eine relative Abweichung von 10 % und mit  $r_{krit}$  eine Abweichung von 33 %. Abweichungen sind insbesondere durch die hohe Abweichung der Diffusionskonstante zu erklären. Zudem sollte darauf verwiesen werden, dass es sich hier bei nur, um Modelle handelt mit denen der Moleküllradius nur schätzungsweise berechnet wurde.

## Literatur

- [1] CHEMIE.DE. *Gyromagnetisches Verhältnis*. [Online; Stand 8. März 2019]. URL: [http://www.chemie.de/lexikon/Gyromagnetisches\\_Verh%C3%A4ltnis.html](http://www.chemie.de/lexikon/Gyromagnetisches_Verh%C3%A4ltnis.html).
- [2] TU Dortmund. *Messung von Diffusionskonstanten mittels gepulster Kernspinresonanz*. URL: <http://129.217.224.2/HOME/PAGE/PHYSIKER/MASTER/SKRIPT/V49.pdf> (besucht am 16.02.2019).
- [3] Manfred Holz, Stefan R. Heil und Antonio Sacco. „Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate  $^1\text{H}$  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>.
- [4] HyperPhysics. *Nuclear Spin Relaxation*. [Online; Stand 5. März 2019]. URL: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Nuclear/spinrel.html>.
- [5] Spektrum Verlag. *Lexikon der Chemie: kritischer Punkt*. [Online; Stand 5. März 2019]. URL: <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/kritischer-punkt/5123>.
- [6] Spektrum Verlag. *Lexikon der Physik: Viskosität*. [Online; Stand 7. März 2019]. URL: <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/viskositat/15282>.