

V49

Messung von Diffusionskonstanten mittels gepulster Kernspinresonanz

Robin Pelkner

robin.pelkner@tu-dortmund.de

Noah Behling

noah.behling@tu-dortmund.de

Durchführung: 20.12.2021

Abgabe: 07.01.2022

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1. Zielsetzung	3
2. Theorie	3
2.1. Magnetisierung einer Probe	3
2.2. Pulsfolgen zur Bestimmung der Relaxationszeiten	5
3. Durchführung	6
3.1. Justage	6
3.2. Messungen zur Bestimmung der Relaxationszeiten und Diffusionskonstanten	7
4. Auswertung	7
4.1. Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit	7
4.2. Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit	8
4.3. Bestimmung des Diffusionskoeffizienten	10
4.4. Berechnung des Molekylradius	12
5. Diskussion	13
Literatur	15
A. Anhang	15

1. Zielsetzung

Ziel dieses Versuchs ist es, die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und die Spin-Spin-Relaxationszeit, sowie den Diffusionskoeffizienten D und daraus den Molekülradius R_0 von bidestilliertem Wasser zu bestimmen. Hierzu wird die gepulste magnetische Kernspinresonanz an Protonen eingesetzt.

2. Theorie

Bei der Kernspinresonanz (NMR) wird ausgenutzt, dass die magnetischen Momente der Atomkerne einer Probe sich in einem externen Magnetfeld ausrichten, sodass eine makroskopische Magnetisierung der Probe vorliegt. Das Einsenden von hochfrequenter (HF) Strahlung ermöglicht die Messung zeitabhängiger Signale, welche Rückschlüsse auf mikroskopische Relaxationsprozesse erlaubt. Diese Anwendung wird als gepulste NMR bezeichnet. Im Folgenden werden ihre physikalischen Grundlagen erläutert und einige Messmethoden vorgestellt.

2.1. Magnetisierung einer Probe

Beim Anlegen eines externen Magnetfeldes \vec{B}_0 spalten sich die Energieniveaus einer Probe in $2S + 1$ Unterniveaus auf, wobei S der Spin der Atome der Probe ist. Dieser Effekt wird Zeeman-Effekt genannt und die einzelnen Unterniveaus können mit der Quantenzahl $m \in \{-S, S\}$ unterschieden werden, wobei jedes m eine Ausrichtung des Spins zum Magnetfeld beschreibt. Für die magnetische Energie U eines Kerns gilt im Allgemeinen

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$$

mit dem magnetischen Moment $\vec{\mu}$. Zur Vereinfachung dieser und folgender Formeln bietet es sich an, das Magnetfeld in z -Richtung zu betrachten, sodass $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$ gilt. Dies ist ohne Beschränkung der Allgemeinheit möglich. Für die magnetische Energie des Kerns gilt dann

$$U = -\gamma \hbar m B_0.$$

Im thermischen Gleichgewicht sind diese Zustände nach der Maxwell-Boltzmann-Verteilung unterschiedlich besetzt, woraus eine Kernspinpolarisation folgt. Für Protonen mit Spin $S = 1/2$ und Masse m und unter Berücksichtigung, dass für Felder der Größenordnung 1 T bei Raumtemperatur

$$m\gamma B_0 \hbar \ll k_B T$$

ist, gilt für die Polarisation in z -Richtung in linearer Näherung

$$\langle S_z \rangle = -\frac{\hbar^2}{4} \frac{\gamma B_0}{k_B T}.$$

Hierbei beschreibt γ das gyromagnetische Verhältnis, T die Temperatur, k_B die Boltzmann-Konstante und \hbar das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum. Über die mit dem Spin

verknüpften magnetischen Momente erzeugt diese Polarisierung eine makroskopische Magnetisierung \vec{M}_0 . Für den Betrag der Gleichgewichtsmagnetisierung gilt dabei

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

wobei μ_0 die magnetische Permeabilität des Vakuums und $N \sim 10^{28} \text{ 1/m}^3$ die Anzahl der Momente pro Volumeneinheit sind. Die große Zahl an Einzelmomenten erlaubt es, die Probenmagnetisierung mit klassischen Methoden zu behandeln.

Wird nun die Magnetisierung durch das Einstrahlen von HF-Quanten aus seiner Gleichgewichtslage bewegt, so wirkt auf die Magnetisierung ein Drehmoment

$$\vec{D} = \frac{d\vec{I}}{dt} = \vec{M} \times \vec{B}_0,$$

wobei es sich bei \vec{I} um den Drehimpuls handelt. Dieser ist über das gyromagnetische Verhältnis mit der Magnetisierung über $\vec{M} = \gamma \vec{I}$ verknüpft. Daraus folgt, dass die Magnetisierung eine Präzessionsbewegung um die \vec{e}_z -Achse mit der Larmor-Frequenz

$$\omega_L = \gamma B_0$$

ausführt. Die aus seiner Gleichgewichtslage bewegte Magnetisierung \vec{M} strebt allerdings wieder ihrem Gleichgewichtszustand \vec{M}_0 zu. Dieser Relaxationsprozess wird über die Bloch'schen Gleichungen

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

beschrieben, wobei T_1 die longitudinale, oder auch Spin-Gitter-Relaxationszeit, und T_2 die transversale, oder auch Spin-Spin-Relaxationszeit sind.

Um die Magnetisierung aus ihrer Gleichgewichtslage zu bewegen wird HF-Strahlung eingestrahlt, wobei dessen magnetischer Feldvektor stets senkrecht zur \vec{e}_z -Achse steht. Für das gesamte Magnetfeld gilt also

$$\vec{B}_{\text{ges}} = \begin{pmatrix} B_1 \cos \omega t \\ B_1 \sin \omega t \\ B_0 \end{pmatrix}.$$

Zur Eliminierung der Zeitabhängigkeit des Magnetfeldes wird zu einem Koordinatensystem gewechselt, welches mit der Frequenz ω um \vec{B}_0 rotiert. In diesem gilt für die Magnetisierung

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

mit dem im rotierenden Koordinatensystem effektiven Magnetfeld $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 + \gamma^{-1}\vec{\omega}$. Ist nun die Frequenz des HF-Feldes gleich der Larmorfrequenz ω_L , so gilt für das effektive Magnetfeld $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_1$, die Magnetisierung präzidiert also um die \vec{B}_1 -Achse mit einem Öffnungswinkel des Präzessionskegels von 90° . Für die Zeit Δt , die das HF-Feld eingeschaltet sein muss, damit die Magnetisierung um 90° bzw. 180° gedreht wird, gilt demnach

$$\Delta t_{90} = \frac{\pi}{2\gamma B_1} \qquad \Delta t_{180} = \frac{\pi}{\gamma B_1}.$$

2.2. Pulsfolgen zur Bestimmung der Relaxationszeiten

Bei der gepulsten NMR wird die zu untersuchende Probe von einer Spule umgeben, deren erzeugtes Magnetfeld senkrecht zu \vec{B}_0 ist. Diese dient sowohl zur Einstrahlung von HF-Strahlung, als auch zur Messung der durch die Präzession der Quermagnetisierung induzierten Spannung. Dieses Signal zerfällt mit T_2 . Wird die Magnetisierung nur mit einem 90° -Puls in die x - y -Ebene gedreht, wird der daraufhin beobachtete Zerfall des Signals freier Induktionszerfall (engl.: free induction decay, kurz FID) genannt. Dieses Signal kann zur Bestimmung der Relaxationszeiten genutzt werden.

Zur T_1 -Bestimmung kann die *Inversion Recovery* genutzt werden. Hierbei wird zunächst mittels eines 180° -Pulses die Gleichgewichtsmagnetisierung in z -Richtung invertiert. Daraufhin wird nach einer Wartezeit t ein 90° -Puls eingestrahlt, sodass die Magnetisierung quermagnetisiert wird und somit ein messbares Signal erzeugt, welches proportional zur Differenz der Magnetisierung in z - und $-z$ -Richtung ist. Für die Magnetisierung gilt dabei

$$M_x(t) = M_0 \left(1 - 2 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right). \quad (1)$$

Die Aufnahme von Werten für verschiedene Zeiten t erlaubt dann die Bestimmung von T_1 . Hierbei muss allerdings mindestens $5T_1$ zwischen zwei Messungen gewartet werden, damit die Magnetisierung sich wieder im Gleichgewichtszustand befindet.

Eine weitere wichtige Pulsfolge ist die Hahn-Echo-Methode. Hierbei wird zunächst ein 90° -Puls ausgestrahlt, sodass sich die Magnetisierung parallel zur y -Achse orientiert. Durch Feldinhomogenitäten fächert die Magnetisierung auf, sodass keine Induktionsspannung mehr zu messen ist. Nach einer Wartezeit τ wird ein 180° -Puls eingestrahlt, sodass die aufgefächerten Spins invertiert werden und wieder zusammenlaufen. Nach der selben Zeit τ , also insgesamt $t = 2\tau$ kann ein zweites Signal mit invertiertem Vorzeichen gemessen werden. Aufgrund irreversibler Wechselwirkungsprozesse der Spins mit ihrer Umgebung ist das zweite Signal allerdings typischerweise abgeschwächt. Daher ist die experimentell messbare Relaxationszeit T_2^* kleiner als die wahre Relaxationszeit T_2 . Für diese gilt

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{2,\text{irr}}},$$

wobei $T_{2,\text{irr}}$ der irreversible Einfluss auf die Relaxationszeit ist. Solange der inhomogene Anteil von \vec{B}_0 aber hinreichend klein ist, lässt sich T_2 mit der Hahn-Echo-Methode

bestimmen. Für die Höhe des Echos gilt dabei

$$M_{x,y}(t) = M_{x,y}(0) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right). \quad (2)$$

Da die Hahn-Echo-Methode allerdings sehr zeitaufwendig ist, da nach jeder Messung gewartet werden muss, bis die Probe sich wieder im Gleichgewichtszustand befindet, ist es geschickter, nach dem anfänglichen 90° -Puls mehrere 180° -Pulse bei $t = (2n + 1)\tau, n \in \mathbb{N}_0$ einzustrahlen, welche um 90° phasenverschoben zum ersten HF-Puls sind. Die Phasenverschiebung bietet den Vorteil, dass Fehljustierungen des 180° -Pulses sich bei jedem geradzahligem Echo aufheben und die Amplitude nicht abgeschwächt ist. Durch die direkt hintereinander ausgeführten Pulse reicht außerdem eine einzige Messung, bei der nicht gewartet werden muss, bis die Magnetisierung wieder im Gleichgewichtszustand ist. Diese Methode wird Carr-Purcell-Meibloom-Gill-Methode genannt.

Ist T_2 bekannt, so kann mit der Hahn-Echo-Methode außerdem das Diffusionsverhalten einer Probe untersucht werden. Hierbei wird die Inhomogenität von \vec{B}_0 maximiert, sodass die Larmorfrequenz ortsabhängig wird. Für die Amplitude des Hahn-Echos gilt dann

$$M_{x,y}(t) = M_{x,y}(0) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{2}{3}D\gamma^2 G^2 \tau^3\right) = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{2\tau^3}{T_D}\right), \quad (3)$$

wobei $t = 2\tau$ und $T_D = \frac{3}{D\gamma^2 G^2}$ eingesetzt wurde. Hierbei beschreibt G den Feldgradienten und D ist die Diffusionskonstante. Über letztere lässt sich schließlich auch der Molekülradius R_0 mit der Einstein-Stokes-Gleichung

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_0} \quad (4)$$

bestimmen, wobei η die Viskosität der Probe ist.

3. Durchführung

Details zum Versuchsaufbau finden sich in Referenz [4]. Die verwendete Apparatur ist bereits richtig verkabelt und muss vor den ersten Messungen nur noch justiert werden.

3.1. Justage

Zur Justage wird zunächst die Larmorfrequenz eingestellt. Diese lässt sich daran erkennen, dass der FID keine Schwingungen enthält. Zur Messung der Induktion wird Quadraturdetektion genutzt. Hierbei wird das Signal S mit einer Spannung mit der Larmorfrequenz überlagert bzw. heruntergemischt. Dieses Signal wird als S_X bezeichnet. Dadurch ist die Differenzfrequenz zwischen Signal und Referenzspannung messbar. Da hierbei die Information verloren geht, ob die Frequenz größer oder kleiner als die Referenzfrequenz ist, wird das Signal zudem mit der um 90° verschobenen Referenzspannung heruntergemischt. So wird das Signal S_y erhalten. Das Ergebnis ist als Wechsel in das rotierende Koordinatensystem zu verstehen, es gilt also $S(t) = S_x + iS_y \sim M(t) = M_x + iM_y$. Die

Quadraturdetektion wird so eingestellt, dass ein möglichst großer Anteil des Signals im Realteil ist. Weiterhin muss das Magnetfeld so eingestellt werden, dass die Feldhomogenität maximal ist. Dies ist daran zu erkennen, dass der FID eine möglichst hohe Abklingzeit hat, da in diesem Fall Diffusionseffekte einen minimalen Beitrag liefern. Außerdem müssen die benötigte Zeitspanne für den 90°- und den 180°-Puls bestimmt werden. Im Anschluss ist alles justiert und die Messungen können begonnen werden. Um eine veränderte Temperatur im Verlauf der Messungen möglichst als Fehlerquelle auszuschließen wird vor jeder Messreihe die Temperatur in der Messapparatur gemessen.

3.2. Messungen zur Bestimmung der Relaxationszeiten und Diffusionskonstanten

Zur Bestimmung von T_1 wird die *Inversion Recovery* genutzt. Hierbei wird die Magnetisierung in z -Richtung unter Variation der Zeit t zwischen Inversion und Drehung in die x - y -Ebene gemessen. Es werden 21 Messwerte zu Zeiten im Bereich von 10^{-4} s bis 10 s aufgenommen, wobei die Zeiten, zu denen Messwerte aufgenommen werden, an eine logarithmische Skala angepasst sind.

Die Bestimmung von T_2 geschieht mittels Meiboom-Gill-Methode. Hierbei werden nach dem 90°-Puls 100 um 90° phasenverschobene 180°-Pulse eingestrahlt und τ wird so eingestellt, dass die Amplitude des 100. Echos ca. 1/3 der ursprünglichen Amplitude beträgt. Die Daten werden über das Oszilloskop als CSV-Datei gespeichert. Um zu zeigen, dass die Phasenverschiebung der Pulse die Messung erheblich verbessert, wird diese nochmals ohne Phasenverschiebung der Pulse durchgeführt.

Zur Bestimmung der Diffusionskonstante wird zunächst der z -Gradient des \vec{B}_0 -Feldes maximiert. Daraufhin wird die Hahn-Echo-Methode unter Variation von τ angewandt. Es werden 21 Messwerte im Bereich von 10^{-4} s bis $2 \cdot 10^{-2}$ s aufgenommen, da bei größeren Werten das Signal im Rauschen verschwindet.

4. Auswertung

Da es Ziel des Versuches ist, den Diffusionskoeffizienten D zu berechnen müssen zunächst die beiden Relaxationszeiten T_1 und T_2 bestimmt werden. In einem letzten, vergleichenden Schritt wird dann der Molekülradius von Wasser bestimmt. Zu Beginn beträgt die Temperatur an der Probenposition $T = 22,4^\circ\text{C}$.

4.1. Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit

Zur Berechnung der Relaxationszeit T_1 wird zunächst ein 180°-Puls durchgeführt, woraufhin ein 90°-Puls nach der Zeitspanne τ folgt. Die dadurch gemessenen Spannungen sind für verschiedene τ in Tabelle 1 im Anhang zu sehen.

Nach Gleichung 1 wird eine Ausgleichskurve der Form

$$M(\tau) = M_0 \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) + M_1$$

bestimmt. Hierzu und auch für folgende Rechnungen wird die Python 3.8 Bibliothek *SciPy*[7] verwendet. Die Datenpunkte, sowie die Ausgleichskurve sind in Abbildung 1 grafisch dargestellt. Die Ausgleichsparameter ergeben sich zu

$$M_0 = (-1,83 \pm 0,05) \text{ V}$$

$$M_1 = (0,89 \pm 0,05) \text{ V}$$

$$T_1 = (2,41 \pm 0,18) \text{ s.}$$

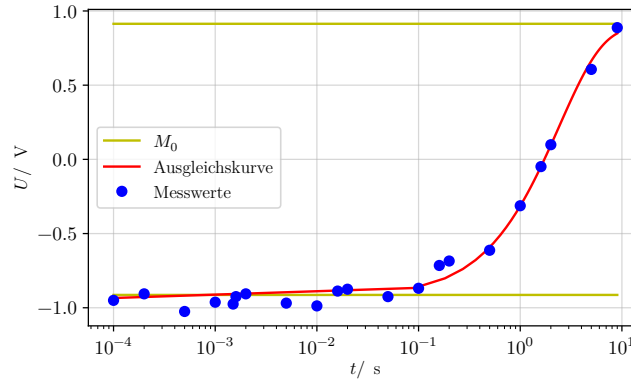


Abbildung 1: Gemessene Spannungen aufgetragen gegen den Abstand der Impulse mit Ausgleichskurve zur Bestimmung von T_1 .

4.2. Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit

Zu Beginn dieser Messung wurde eine Temperatur von $T = 21,7^\circ\text{C}$ an der Probenposition gemessen. Zur Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit T_2 wird hier die Meiboom-Gill Methode verwendet. Der gemessene Amplitudenverlauf in Abhängigkeit der Zeit ist in Abbildung 2 dargestellt. Mittels der Python 3.8 Bibliothek *SciPy*[7] werden die Maxima des Verlaufs gefunden. Durch diese wird nach Gleichung 2 eine Ausgleichskurve der Form

$$M(t) = M_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) + M_1$$

gelegt. Diese ist ebenfalls in Abbildung 2 zu sehen. Die Ausgleichsparameter ergeben sich zu

$$M_0 = (0,65 \pm 0,01) \text{ V}$$

$$M_1 = (0,06 \pm 0,02) \text{ V}$$

$$T_2 = (1,03 \pm 0,07) \text{ s.}$$

Um genauere Ergebnisse zu erhalten, wäre eine exakte Einstellung der Pulslänge für den 180° -Puls notwendig. Diese Carr-Purcell Methode ist in der Praxis allerdings nicht umsetzbar und würde zu großen Fehlern führen. Eine so getätigte Messung ist in Abbildung 3 zu sehen. Mit diesen Daten lässt sich T_2 nicht bestimmen.

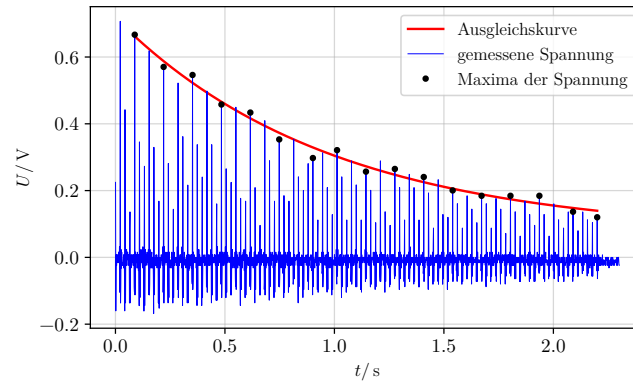


Abbildung 2: Darstellung der gemessenen Spannungen mit eingezeichneten Maxima und Ausgleichskurve zur Bestimmung von T_2 .

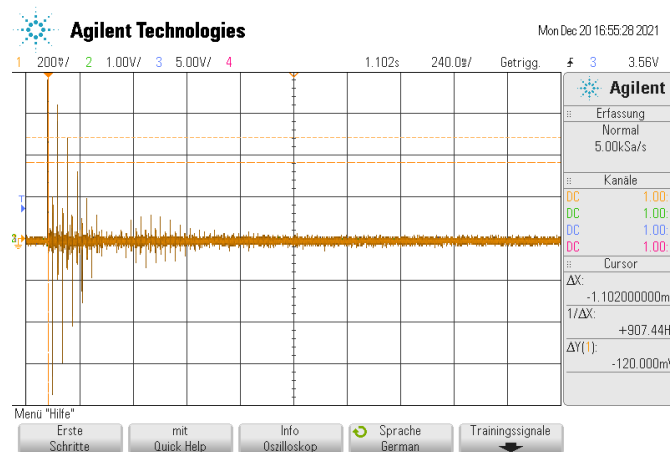


Abbildung 3: Darstellung der gemessenen Spannungen mit der Carr-Purcell-Methode.

4.3. Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D über Gleichung 3 werden sowohl die Gradientenstärke G als auch die Zeitkonstante T_D benötigt. Beide Größen lassen sich im Folgenden bestimmen. Vor dieser Messung lag die Temperatur bei $T = 21,4^\circ\text{C}$

Zunächst wird die Gradientenstärke G berechnet. Dazu wird der Gradient entlang der z -Achse maximiert und ein gut sichtbares Echo bei $\tau = 0,005\text{ s}$ aufgenommen. Dieses Echo ist in Abbildung 4 zu sehen. Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten muss eine

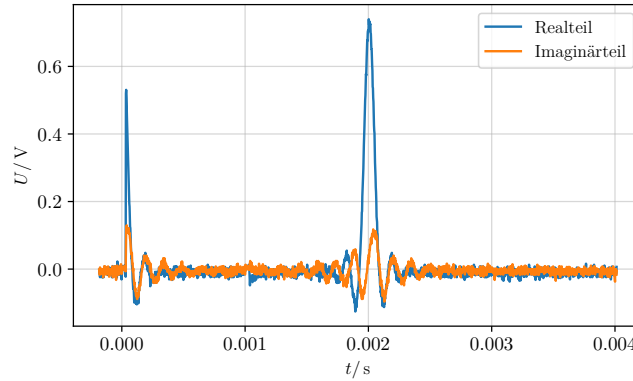


Abbildung 4: Darstellung des gemessenen Echos bei $\tau = 0,005\text{ s}$ zur Bestimmung von D .

Fouriertransformation durchgeführt werden, wobei alle Werte vor dem Maximum des Realteils verworfen werden. Die Fouriertransformation ist stark vergrößert in Abbildung 5 zu sehen. Der Durchmesser des Halbkreises ist dabei ungefähr

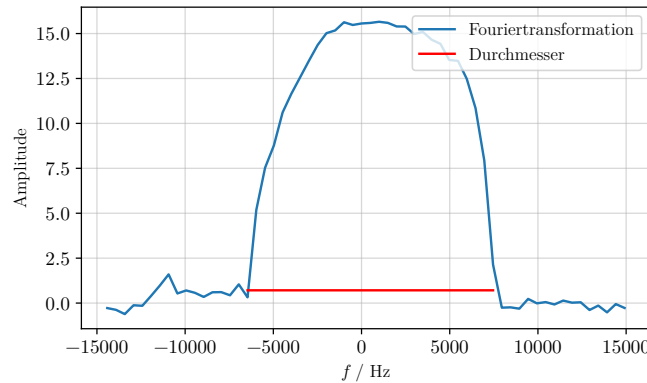


Abbildung 5: Darstellung der Fouriertransformation des gemessenen Echos bei $\tau = 0,005\text{ s}$.

$$d_f \approx 14174,72 \frac{1}{\text{s}}.$$

Damit ergibt die Gradientenstärke zu

$$G = \frac{2\pi \cdot d_f}{\gamma \cdot d} = 0,079 \frac{\text{T}}{\text{m}},$$

wobei $\gamma = 2,675 \cdot 10^8 \frac{1}{\text{sT}}$ das gyromagnetische Verhältnis von Protonen[5] und $d = 0,0042 \text{ m}$ der Probendurchmesser ist.

Die Zeitkonstante T_D lässt sich über die Messwerte aus Tabelle 2 berechnen. Zunächst wird dabei eine rein quantitative Überprüfung der Messwerte vorgenommen. Dazu wird eine lineare Regression der Form

$$\ln(M(\tau)) - 2\tau/T_2 = a\tau^3 + b$$

durchgeführt, was in Abbildung 6 zu sehen ist. Wie zu sehen ist, folgen die gemessenen Werte der Gerade sehr grob, wobei der erste Wert aus Tabelle 2 hierbei rausgenommen wurde und auch im folgenden Auswertungsteil weggelassen wird, da die Abweichung zur Gerade sehr groß war. Die Parameter ergeben sich zu

$$a = (-0,0046 \pm 0,0004) \text{ ms}^3$$

$$b = -11,6 \pm 1,4.$$

Damit ließ sich die τ^3 -Abhängigkeit zumindest grob bestätigen.

Zur Bestimmung der Zeitkonstante T_D wird nun eine Ausgleichskurve der Form

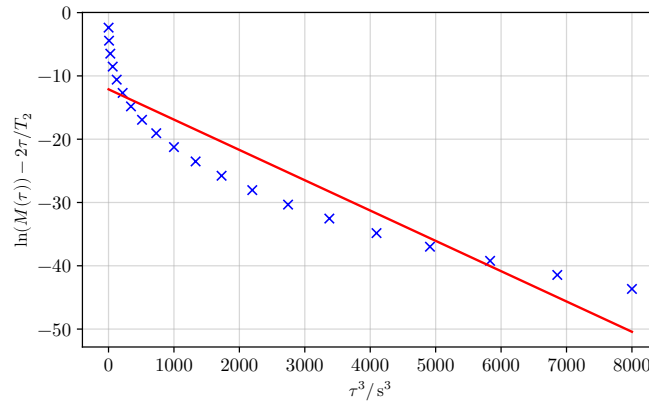


Abbildung 6: Darstellung einer quantitativen Überprüfung der Messwerte mit eingezeichnete Ausgleichsgerade.

$$M(\tau) = M_0 \cdot \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp(-\tau^3 \cdot H) + M_1$$

durchgeführt, wobei H eine eingeführte Hilfsgröße mit

$$T_D = \frac{1}{\tau^2 H}$$

ist. Dies ist in Abbildung 7 zu sehen. Die Ausgleichsparameter lauten

$$M_0 = (0,649 \pm 0,005) \text{ V}$$

$$M_1 = (0,053 \pm 0,005) \text{ V}$$

$$H = (649846 \pm 15884) \frac{1}{\text{s}^3}.$$

Mit Gleichung 3 ergibt sich dadurch der Diffusionskoeffizient zu

$$D = \frac{3H}{2\gamma^2 G^2} = (2,18 \pm 0,05) \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}.$$

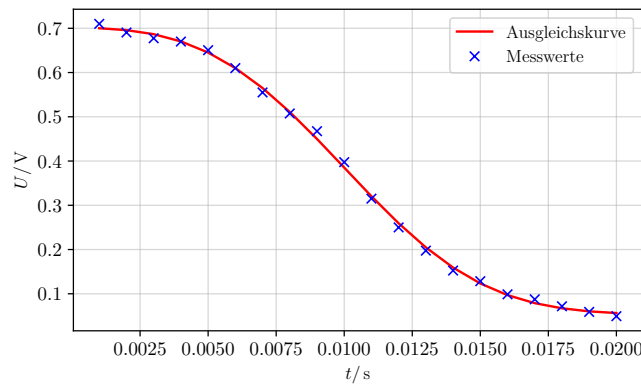


Abbildung 7: Darstellung der Messwerte zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit Ausgleichskurve.

4.4. Berechnung des Molekülradius

Der Molekülradius von Wasser wird mittels der Einstein-Stokes-Formel Gleichung 4 berechnet. Die verwendete Viskosität des Wassers ist $\eta = 1002 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{ms}}$ [6] bei 20°C . Zum Zeitpunkt des Versuchs wurde eine Temperatur von $21,4^\circ\text{C}$ gemessen. Trotz der Temperaturdiskrepanz zwischen gemessener Temperatur und zur Viskosität gehörender Viskosität wird hier mit diesem Wert gearbeitet. Der Molekülradius ergibt sich somit zu

$$r_{\text{gem}} = (0,98 \pm 0,02) \text{ \AA}.$$

Eine andere Möglichkeit, den Molekülradius zu berechnen ergibt sich über die Dichte $\rho = 998,21 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ und der Molekulardichte $M_W = 0,0180152 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ von Wasser[6]. Dabei wird

angenommen, dass hexagonal dichteste Kugelpackungen vorliegen, also eine Raumfüllung von 74%.

$$r_{\text{hdk}} = \sqrt[3]{\left(\frac{M_W}{4/3\pi\rho N_A}\right)} = 1,74 \text{ \AA},$$

wobei N_A die Avogadro-Konstante ist.

5. Diskussion

Die Messung der Spin-Gitter Relaxationszeit verlief erwartungsgemäß. Ein Vergleich zwischen gemessenen Wert und Theoriewert[3]

$$T_{1,\text{gem}} = (2,41 \pm 0,18) \text{ s}$$

$$T_{1,\text{the}} = (3,15 \pm 0,06) \text{ s},$$

ergibt eine relative Abweichung von 23,5%. Dabei gilt es aber zu Beachten, dass der Theoriewert für eine Temperatur von $T = 20^\circ\text{C}$ gilt, während die Messung bei $T = 22,4^\circ\text{C}$ stattfand. Dies ist ein Grund für die große relative Abweichung. Ein weiterer ist die Ungenauigkeit der Messung an sich. Die Messwerte werden dabei manuell mit dem Cursor des Oszilloskops aufgenommen, was die Genauigkeit durch die grafische Auflösungsbegrenzung des Oszilloskops und durch menschliche Ungenauigkeit begrenzt. Bei Betrachtung von Abbildung 1 fällt zudem auf, dass im flachen Teil des Plots die Messwerte stark schwanken, was ein weiteres Indiz für die Ungenauigkeit der Messung mit Oszilloskop ist. Eine Verbesserung der Genauigkeit der Messung ist zu dem durch die Aufnahme weiterer Messwerte im ansteigenden Bereich des Graphen, also im Größenordnungsbereich von 1 s, möglich, da hier vergleichsweise wenige Messwerte aufgenommen wurden, dieser Bereich der Grafik aber relevanter für den Fit ist.

Die Messung der Spin-Spin Relaxationszeit wurde mit der Meiboom-Gill Methode durchgeführt. Die gefundenen Peaks in Abbildung 2 folgen dem Verlauf, bis auf wenige Ausnahmen, der angepassten Kurve sehr gut. Der gefundene Wert

$$T_2 = (1,03 \pm 0,07) \text{ s}$$

weist daher auch nur eine geringe Unsicherheit auf. Die Messung von T_2 wird deshalb als gut angenommen.

Der Messwert und der Theoriewert[1] des Diffusionskoeffizienten lauten

$$D_{\text{gem}} = (2,18 \pm 0,05) \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$D_{\text{the}} = 2,0953 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}},$$

bei jeweils $21,4^\circ\text{C}$. Dadurch ergibt sich eine relative Abweichung von 4%. Dies ist eine sehr geringe Abweichung, was für eine sehr gute Messung beim Diffusionskoeffizienten spricht und das obwohl die τ^3 in Abbildung 6 nur sehr grob nachgewiesen werden konnte.

Der bestimmte Wert für den Molekülradius wird mit dem Radius eines Wassermoleküls aus hexagonal dichtesten Kugelpackungen, sowie einem Weiteren Literaturwert[2] verglichen. Die Werte lauten

$$r_{\text{gem}} = (0,98 \pm 0,02) \text{ \AA}$$

$$r_{\text{hdk}} = 1,74 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{Lit}} = 1,69 \text{ \AA}.$$

Es fällt auf, dass r_{hdk} nur um 3% von r_{Lit} abweicht, was darauf schließen lässt, dass das Modell der dichtesten Kugelpackungen die Realität gut annähert. Der gemessene Wert weicht um 42% vom Literaturwert ab. Da der Diffusionskoeffizient nur eine geringe Abweichung vom Literaturwert aufweist, ist davon auszugehen, dass die Problematik in der Temperatur und der damit verbundenen Viskosität liegt. Einerseits spiegelt die Temperaturangabe nur eine Momentaufnahme im Experiment wider, andererseits war es nicht möglich, geeignete Werte für die Viskosität bei dieser Temperatur zu finden.

Insgesamt sind die Messungen aber dennoch als gut zu bewerten. Abweichungen sind entweder sehr gering oder durch die schwankende Temperaturen beziehungsweise schlechte Ablesmöglichkeiten zu erklären. Im Versuch war leider keine Viskositätsmessung möglich; eine solche hätte möglicherweise das Ergebnis des Molekülradius verbessert.

Literatur

- [1] Olaf Dietrich. *Diffusion Coefficients of Water*. 3. Jan. 2022. URL: <https://dtrx.de/od/diff/>.
- [2] John T. Edward. „Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation“. In: *Journal of Chemical Education* 47.4 (1970). DOI: 10.1021/ed047p261.
- [3] K. Krynicky. „Proton spin-lattice relaxation in pure water between 0°C and 100°C“. In: *Physica* 32.1 (1966).
- [4] *Messung von Diffusionskonstanten mittels gepulster Kernspinresonanz: Grundlagen, Wechselwirkungen, Pulsfolgen, Relaxationstheorie und Quadraturdetektion*. TU Dortmund, 8. Nov. 2021.
- [5] Units The NIST Reference on Constants und Uncertainty. *Proton gyromagnetic ratio*. 3. Jan. 2022. URL: <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?gammap>.
- [6] Dominique Thévenin. *Stoffwerte - Flüssigkeiten*. 3. Jan. 2022. URL: https://www.lss.ovgu.de/lss_media/Downloads/Lehre/Stro%CC%88mungsmechanik/Arbeitsheft/IV.pdf.
- [7] Pauli Virtanen u. a. „SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python“. In: *Nature Methods* 17 (2020), S. 261–272. DOI: 10.1038/s41592-019-0686-2.

A. Anhang

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

τ / s	U / mV
0,0001	-950
0,0002	-906,25
0,0005	-1025
0,0010	-962,5
0,0015	-975
0,0016	-925
0,002	-906,25
0,005	-968,75
0,01	-987,5
0,02	-875
0,016	-887,5
0,05	-925
0,1	-868,75
0,16	-715
0,2	-685
0,5	-612,5
1	-312,5
1,6	-48,75
2	98,75
5	606,25
9	887,5

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

τ / s	U / mV
0,0001	770
0,001	710
0,002	690,5
0,003	677,5
0,004	670
0,005	650,5
0,006	610
0,007	555
0,008	507,5
0,009	467,5
0,010	397,5
0,011	315
0,012	250
0,013	197,5
0,014	152,5
0,015	128,5
0,016	98,75
0,017	87,5
0,018	71,75
0,019	59
0,02	49,375