

V-49

Messung von Diffusionskonstante mittels gepulster Kernspinresonanz

Dag-Björn Hering
dag.hering@udo.edu

Henning Ptaszyk
henning.ptaszyk@udo.edu

Durchführung: 14.05.2018

Abgabe: 1. Januar 1970

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	3
1.1	Kernspinresonanz	3
1.2	Larmor-Präzession	4
1.3	Relaxationserscheinungen	4
1.4	HF-Einstrahlungsvorgänge	5
1.5	Messmethoden	6
1.5.1	Bestimmung der Relaxationszeit T_2	6
1.6	Einfluss der Diffusion auf das Relaxationsverhalten	10
1.7	Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit T_1	12
2	Durchführung	13
2.1	Aufbau und Justage	13
2.2	Durchführung	13
3	Auswertung	15
3.1	Bestimmung der Relaxationszeit T_2 mit der Meiboom-Gill-Methode	15
3.2	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit der Spin-Echo-Methode . . .	19
3.2.1	Bestimmung der Viskosität	21
3.2.2	Bestimmung des Molekülradius	22
3.2.3	Bestimmung der Relaxationszeit T_1	23
4	Diskussion	25
	Literatur	26

1 Theorie

Mittels der Kernspinresonanz können ein Teil der magnetische Momente von Atomkernen in einer Probe durch Anlegen eines äußern Magnetfeldes gezielt verändert werden und somit eine makroskopische Magnetisierung der Probe erzeugen. Durch die Kernspinresonanz ist es möglich Aussagen zur Molekülstruktur wie z.B. chemischen Bindungen zu machen. Des Weiteren können auch mikroskopische Relaxationsprozesse innerhalb der Probe durch Anlegen eines äußern magnetischen Wechselfeldes untersucht werden.

1.1 Kernspinresonanz

Zunächst soll die Magnetisierung einer Probe in einem Magnetfeld $\vec{B} = B_0 \vec{e}_z$, die sich im thermischen Gleichgewicht befindet, betrachtet werden. Durch den Zeeman-Effekt spalten sich die Kernspinzustände mit Spinquantenzahl I in $2I + 1$ äquidistante Unterniveaus auf. Die Unterniveaus werden mittels der Orientierungsquantenzahl m ($-I \leq m \leq I$) unterschieden und benachbarte Niveaus besitzen die Energiedifferenz

$$\Delta E = \gamma B_0 \hbar.$$

Die Besetzung im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T erfolgt nach der Boltzmann-Verteilung. Es folgt demnach für das Besetzungsverhältnis zweier benachbarter Niveaus

$$\frac{N(m)}{N(m-1)} = \exp\left(-\frac{\gamma B_0 \hbar}{k_B T}\right). \quad (1)$$

Durch die ungleiche Besetzung ergibt sich eine Kernspinpolarisation

$$\langle I_z \rangle = \frac{\sum_{m=-I}^{m=I} \hbar m \exp\left(-\frac{m \gamma B_0 \hbar}{k_B T}\right)}{\sum_{m=-I}^{m=I} \exp\left(-\frac{m \gamma B_0 \hbar}{k_B T}\right)}. \quad (2)$$

Werden nur Protonen betrachtet, ergibt sich, da $I = \frac{1}{2}$ eine Aufspaltung, die in der Abbildung 1 dargestellt ist.

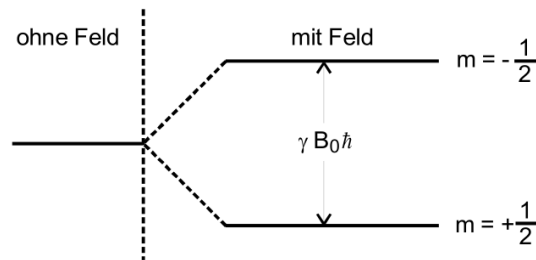


Abbildung 1: Aufspaltung der Energieniveaus im Magnetfeld B_0 für $I = \frac{1}{2}$. [7]

Für Zimmertemperatur und Magnetfelder der Größenordnung 1 T gilt $m\gamma B_0\hbar \ll k_B T$. Die Kernspinpolarisation für Proton vereinfacht sich durch die Näherung zu

$$\langle I_z \rangle_P = -\frac{\hbar^2 \gamma B_0}{4 k_B T}. \quad (3)$$

Für die Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 bei der der Temperatur T in \vec{e}_z -Richtung gilt dann

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

mit N der Anzahl der Momente pro Volumeneinheit.

1.2 Larmor-Präzession

Durch die große Anzahl von Einzelmomenten in einer Probe $10 \cdot 10^{28}/\text{m}^3$ kann die Probenmagnetisierung \vec{M} mit klassischen Methoden beschrieben werden. Auf eine Magnetisierung \vec{M} in einem Feld $B_0 \vec{e}_z$ wirkt somit ein Drehmoment

$$\vec{D} = \vec{M} \times \vec{B}_0 \vec{e}_z \quad (5)$$

und gemäß der Kreiselgleichung

$$\frac{d\vec{I}}{dt} = \vec{M} \times \vec{B}_0 \vec{e}_z \quad (6)$$

ändert sich der Gesamtdrehimpuls \vec{I} . Da Gesamtdrehimpuls \vec{I} und magnetisches Moment \vec{M} über das gyromagnetische Verhältnis γ verbunden sind, folgt aus (6) die zeitliche Entwicklung

$$\vec{M}(t) = \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A \cos \gamma B_0 t \\ -A \sin \gamma B_0 t \\ \text{const} \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Die Magnetisierung \vec{M} präzediert demnach um die \vec{e}_z -Achse mit der Larmorfrequenz $\omega_L = \gamma B_0$.

1.3 Relaxationserscheinungen

Wird \vec{M} mit einer hochfrequenten Einstrahlung aus der Gleichgewichtslage \vec{M}_0 gebracht, strebt diese nach Enden der Störung wieder zur \vec{M}_0 . Dieser Relaxationsprozess wird durch die Blochschen Gleichungen

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad \frac{dM_x}{dt} = \gamma B_0 M_y - \frac{M_x}{T_2}, \quad \frac{dM_y}{dt} = \gamma B_0 M_x - \frac{M_y}{T_2} \quad (8)$$

beschrieben. Die Zeitkonstante T_1 entspricht der longitudinalen oder Spin-Gitter-Relaxationszeit, sie beschreibt die Änderung der Magnetisierungskomponente parallel zu \vec{B}_0 . Die Zeitkonstante T_2 hingegen entspricht der transversalen oder Spin-Spin-Relaxationszeit, sie beschreibt die Änderung der Magnetisierungskomponenten senkrecht zu \vec{B}_0 .

1.4 HF-Einstrahlungsvorgänge

Um die Probenmagnetisierung aus der Gleichgewichtslage zu bringen, wird die Probe einem Hochfrequenzfeld

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

mit dem magnetischen Feldvektor $\vec{B}_1 \perp \vec{e}_z$ ausgesetzt. Das Feld (9) kann in zwei zirkular polarisierte Felder mit den Frequenz $+\omega$ und $-\omega$ zerlegt werden. Für Frequenzen $\omega \approx \omega_L$ kann $-\omega$ vernachlässigt werden und das Feld kann als in der x-y-Ebene rotierendes Feld gesehen werden. Das gesamte auf die Probe wirkende Feld ist somit

$$\vec{B}_{ges} = \begin{pmatrix} B_1 \cos \omega t \\ B_1 \sin \omega t \\ B_0 \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Um eine Lösung der Kreiselgleichung für $\vec{M}(t)$ zu bestimmen, wird eine Koordinatentransformation in ein mit der Frequenz ω um die \vec{e}_z Achse rotierendes Koordinatensystem mit \vec{e}'_x , \vec{e}'_y und $\vec{e}'_z = \vec{e}_z$ durchgeführt. Durch diese Transformation wird die Zeitabhängigkeit des B_1 -Feldes eliminiert und das Feld zeigt dadurch konstant in \vec{e}'_x -Richtung. Durch diese Transformation nimmt die Kreiselgleichung die Form

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B}_{ges}) - \vec{\omega} \times \vec{M} \quad (11)$$

an. Diese kann ebenfalls so dargestellt werden

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B}_{eff}) \quad (12)$$

mit dem effektiven Magnetfeld

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}. \quad (13)$$

Der Magnetisierungsvektor \vec{M} führt somit eine Präzessionsbewegung um die Feldrichtung B_{eff} , die in der Abbildung 2 dargestellt ist, aus.

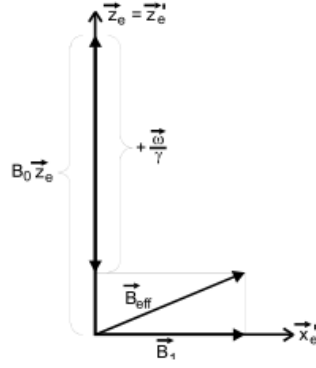


Abbildung 2: Effektives Magnetfeld das auf die Probe wirkt. [7]

Für den Fall $B_0 = \frac{\omega}{\gamma}$ entspricht gerade $B_{eff} = B_1$ und die \vec{M} dreht sich aus der \vec{e}_z -Achse heraus. Der Drehwinkel $\delta(\Delta t)$ beträgt dabei

$$\delta(\Delta t) = \gamma B_1 \Delta t. \quad (14)$$

Um die Magnetisierung um 90° zu drehen beträgt die Einstrahlungszeit

$$\Delta t_{90} = \frac{\pi}{2\gamma B_1}. \quad (15)$$

Die Magnetisierung zeigt somit in die \vec{e}'_y -Richtung, dies entspricht einem 90° -Puls. Für einen 180° -Puls beträgt die Einstrahlungszeit $\Delta t_{180} = 2\Delta t_{90}$ und die Magnetisierung \vec{M} zeigt in $-\vec{e}_z$ -Richtung. Durch Anwenden dieser diskreten Pulse lassen sich wohldefinierte Nicht-Gleichgewichtszustände erzeugen. Da die Magnetisierung nach den Pulsen wieder zu dem Gleichgewichtszustand zurückstrebt, lassen sich so die Relaxationszeiten T_1 und T_2 messen.

1.5 Messmethoden

1.5.1 Bestimmung der Relaxationszeit T_2

Freier Induktionszerfall (FID) Für einen FID wird die Probe in ein homogenes Magnetfeld $B_0 \vec{e}_z$ platziert. Zusätzlich befindet sich die Probe in einer Spule, die senkrecht zu dem Feld steht. Durch die Spule wird ein hochfrequentes Magnetfeld mit der Frequenz $\omega_L = \gamma B_0$ eingestrahlt. Somit können wie in 1.4 ein 90° - oder 180° -Pulse realisiert werden. Bei dem freien Induktionszerfall wird die Probenmagnetisierung mit einem 90° -Puls in \vec{e}'_y -Richtung rotiert. Nach Abschalten des Pulses führt die Magnetisierung dann eine Präzessionsbewegung in der x-y-Ebene auf Grund des noch bestehenden $B_0 \vec{e}_z$ Feldes aus. Die dadurch entstehende Induktionsspannung in der Spule wird in Abhängigkeit der Zeit aufgenommen. Der Zerfall der transversalen Magnetisierung und somit auch abnehmen der Induktionsspannung mit der Zeit, besitzt zwei Gründe. Zum einen existiert kein perfektes homogenes Magnetfeld bei einer realen Apparatur und zum anderen existieren Dipolfelder der nächsten Nachbarn und Spins in der Elektronenhülle, die ebenfalls einen

Inhomogenität des Magnetfeldes in der Probe erzeugen. Die Larmorfrequenzen der einzelnen Spins sind somit nicht mehr für alle Spins gleich, sondern es existiert eine Verteilung der Larmorfrequenz. Dies führt zu einer Dephasierung der Spins, da manche Spins schnell oder langsamer als mit der Frequenz $\omega = \gamma B_0$ rotieren. Die transversalen Magnetisierung nimmt deshalb mit der Zeit ab. Messbar ist nur die Relaxationszeit T_2^* mit

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{\Delta B}} \quad (16)$$

wobei $T_{\Delta B}$ der Zeitkonstante entspricht, die durch die Inhomogenität des $B_0 \vec{e}_z$ hervorgerufen wird. Für ein hinreichend homogenes Feld ist $T_{\Delta B} \gg T_2$ und T_2 kann mit dem FID bestimmt werden. Jedoch für $T_{\Delta B} < T_2$ ist eine T_2 -Bestimmung wegen der apparativen Feldinhomogenitäten über FID nicht mehr möglich.

Spin-Echo-Verfahren Die Spin-Echo-Methode bietet eine Möglichkeit die apparativen Störeffekte bei der T_2 -Bestimmung zu eliminieren. Dabei werden mindestens zwei HF-Pulse benötigt. Mit einem 90° -Puls wird die Probenmagnetisierung in die \vec{e}'_y -Richtung gedreht. Wegen der verschiedenen Larmorfrequenzen der einzelnen Spins, beginnt die Dephasierung. Im rotierendem Koordinatensystem drehen somit Spins mit $\omega_{L_{\text{Spin}}} < \omega_{Hf}$ gegen und Spins mit $\omega_{L_{\text{Spin}}} > \omega_{Hf}$ mit dem Uhrzeigersinn um die \vec{e}_z -Achse. Bereits nach der Zeit $T_{\Delta B}$ ist die transversalen Probenmagnetisierung durch Auseinanderlaufen der Spins so gut wie verschwunden, sodass kaum ein Induktionssignal gemessen wird. Wird nach dem 90° -Puls zum Zeitpunkt τ ein 180° -Puls auf die Probe gegeben, wird nach 2τ , wie in Abbildung 3 dargestellt, das sogenannte Hahn-Echo beobachtet. Durch

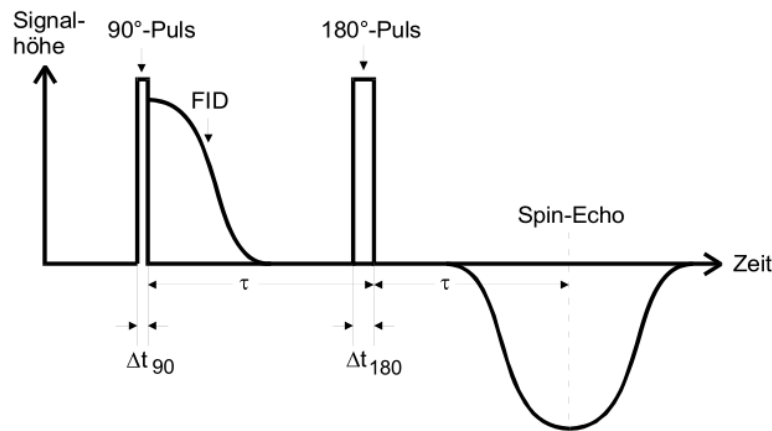


Abbildung 3: Signalverlauf des Hahn-Echos.[7]

den 180° -Puls führen die Spins eine Drehung um die \vec{e}'_x -Achse aus und laufen wieder zusammen zum Zeitpunkt 2τ sind alle Spins wieder in Phase und eine transversalen Probenmagnetisierung erzeugt wieder ein Signal in der Spule. Der zeitliche Verlauf der Spins ist in Abbildung 4 dargestellt.

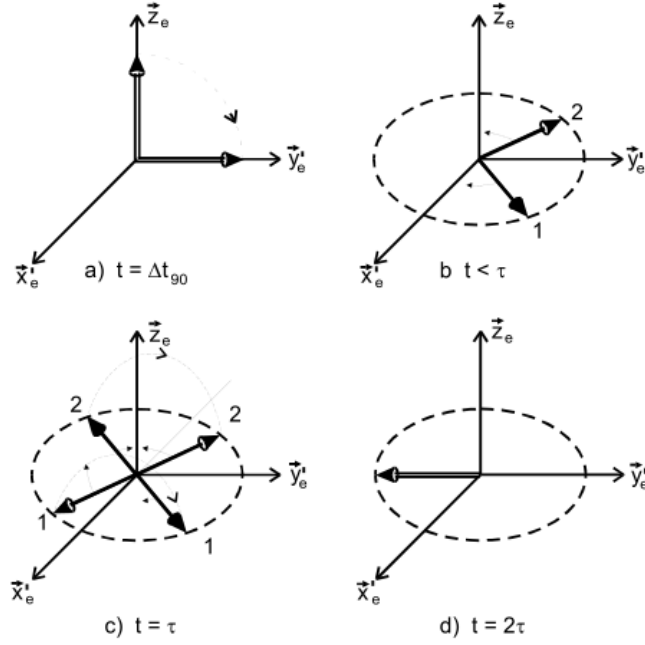


Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf der verschiedenen Spinmagnetisierungen während des Hahn-Echos.[7]

Das Hahn-Echo-Signal besitzt im Vergleich zum Startsignal ein anderes Vorzeichen, da die transversale Magnetisierung zum Zeitpunkt 2τ in $-\vec{e}_y$ -Richtung zeigt. Für $T_2 \rightarrow \infty$ erreicht die betragsmäßige Amplitude des Echos die ursprüngliche Höhe vor dem FID. Jedoch treten zu den reversiblen Dephasierungsprozessen auch irreversible auf wie Wechselwirkung. Diese führen zur Abnahme der Echo-Stärke M_Y , wie in Abbildung 5 dargestellt, in Abhängigkeit von der Zeit in der Form

$$M_Y(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right). \quad (17)$$

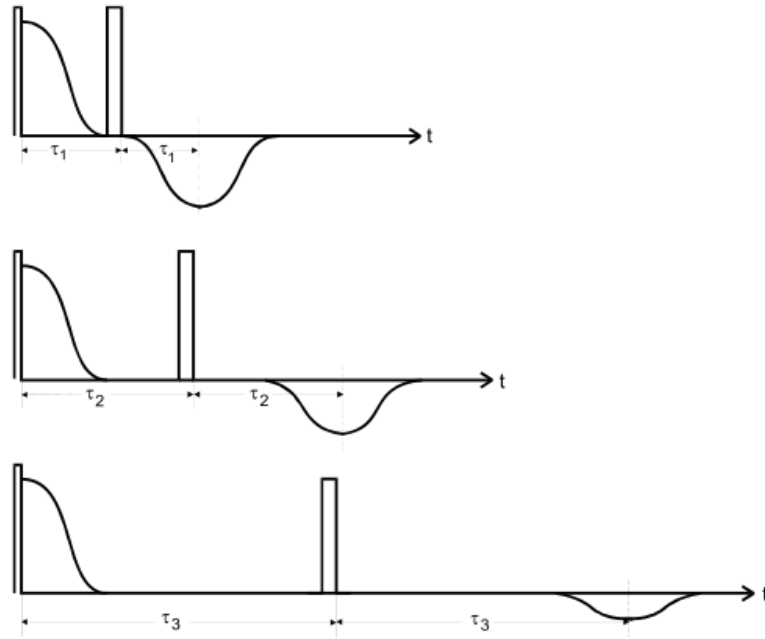


Abbildung 5: Zeitlicher Verlauf des Hahn-Echos für unterschiedliche τ . [7]

Carr-Purcell- und Meiboom-Gill-Methode Die beiden Methoden liefern im Vergleich zur Spin-Echo-Methode eine schnellere Möglichkeit der T_2 -Bestimmung, da während der Messung die Magnetisierung nicht in die Gleichgewichtslage zurückkehren muss. Bei der Carr-Purcell-Methode wird ebenfalls ein 90° -Puls verwendet jedoch nach dem ersten 180° -Puls im äquidistanten Abstand von 2τ weitere 180° -Pulse auf die Probe gegeben. Der dadurch erzeugte Signalverlauf ist in der Abbildung 6 zu sehen. Durch die

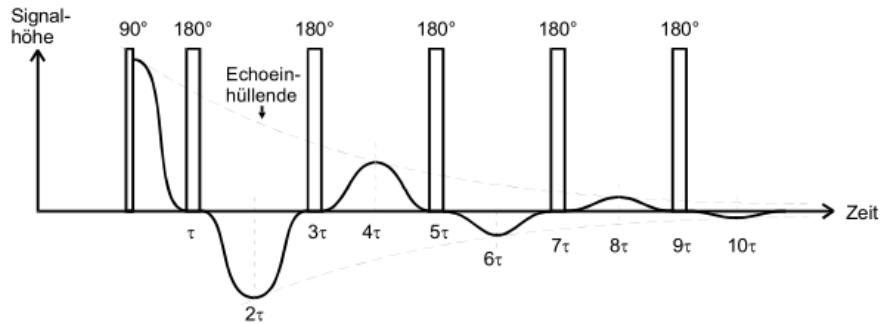


Abbildung 6: Zeitlicher Verlauf des Signales bei der Carr-Purcell-Methode. [7]

aufeinanderfolgenden 180° -Pulse werden weitere Hahn-Echos erzeugt und somit können mit einem Messvorgang mehrere Messpaare von Zeit und Echoamplitude aufgenommen werden, um T_2 durch den Zusammenhang (17) zu bestimmen. Eine genau T_2 -Bestimmung gelingt aber nur dann, wenn die 180° -Pulse exakt eingestellt sind, da bei falscher Justage

die Magnetisierung mit dem Winkel δ aus der x' - y' -Ebene dreht. Weil nur die Komponente die in der x' - y' -Ebene zum Signal beiträgt, wird dieses zu klein gemessen. Zusätzlich kommt hinzu, dass sich bei jedem weiteren Puls die Fehler addieren wird. Somit ergibt sich ein kleineres T_2 . Die Meiboom-Gill-Methode hingegen verwendet eine Pulsfolge, die diesen Fehler reduziert. Dabei wird folgendermaßen vorgegangen, die 180° -Pulse bewirken jetzt eine Dreheung um die \vec{e}'_y -Achse und nicht mehr um die \vec{e}'_x -Achse, indem die Phase des HF-Feld für den 180° -Pulses zum HF-Feld des 90° -Pulses um 90° verschoben wird. Dies hat den Vorteil, dass dadurch bei jeder geraden Pulsanzahl trotz Drehung um $180^\circ + \delta$ die Magnetisierung wieder in der x' - y' -Ebene landet, wie in Abbildung 7 zu sehen ist. Die Echoamplitude M_y nach jedem geraden Puls kann somit zu T_2 -Bestimmung benutzt werden. Zusätzlich ist die Amplituden durch die Drehung um die y' -Achse im Vergleich zur Carr-Purcell-Methode stets positiv.

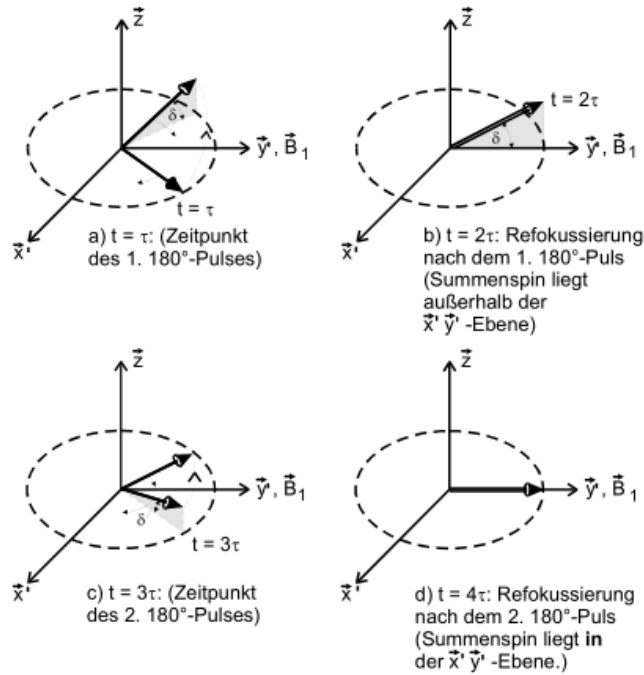


Abbildung 7: Beispiel Verlauf einer Spinmagnetisierung bei der Meiboom-Gill-Methode.[7]

1.6 Einfluss der Diffusion auf das Relaxationsverhalten

Wenn eine Zeitabhängigkeit des lokalen $B_0 \vec{e}_z$ -Feldes für die Spins existiert, kann T_2 nicht mehr über die Gleichung (17) bestimmt werden. Dies ist zum Beispiel durch die Brownsche Molekularbewegung gegeben, da die Spins in Folge der Inhomogenitäten des statischen Feldes in Bereiche unterschiedlicher Feldstärken gelangen. Infolge dessen wird die Larmorfrequenz zeitabhängig und die Refokussierung der Spins wird gestört. Somit nimmt die Signalamplitude stärker als in Gleichung (17) ab. Um diese thermischen Bewe-

gungen der Atome/Moleküle in Flüssigkeiten zu berücksichtigen werden die Blochschen Gleichungen um eine Term mit der Diffusionskonstante D erweitert und es ergibt sich

$$\frac{\delta \vec{M}}{\delta t} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B}) - \frac{M_x \vec{e}_x + M_y \vec{e}_y}{T_2} - \frac{(M_z - M_0) \vec{e}_z}{T_1} + (\vec{e}_x + \vec{e}_y + \vec{e}_z) D \Delta M. \quad (18)$$

Des Weiteren wird einem Feld

$$\vec{B}_0 = (B_0 + Gz) \vec{e}_z \quad (19)$$

mit konstantem Feldgradienten G in z-Richtung betrachtet und die Inhomogenitäten des Feldes in x- und y-Richtung vernachlässigt, da diese die Larmorfrequenz nur in 2.Ordnung ändert. Wird nun die transversalen Magnetisierungskomponente $M_{tr} = M_x + iM_y$ betrachtet, kann die Gleichung mit dem Ansatz

$$M_{tr} = f(x, y, z, t) \exp(-i\omega_L t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (20)$$

gelöst werden. Dabei muss die Funktion f die Gleichung

$$\frac{\delta f}{\delta t} = -i\gamma G z f + D \Delta f \quad (21)$$

zusätzlich erfüllen. Als Ergebnis ergibt sich dann für die Echoamplitude

$$M_Y(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{t}{T_D}\right) \quad (22)$$

mit der Zeitkonstanten

$$T_D = \frac{3}{D\gamma^2 G^2 \tau^2}. \quad (23)$$

Für eine Erfolgreiche T_2 Messung muss T_D groß gegen T_2 sein. Dies kann durch Variation des frei wählbaren Parameters τ erfüllt werden.

Des Weiteren ist es möglich die Diffusionskonstante mit der Spin-Echo-Methode zu messen, wenn der Feldgradient G der Apparatur bekannt ist. Dafür wird τ variiert und die Echoamplitude zum Zeitpunkt $t = 2\tau$ bestimmt. Die Echoamplitude folgt somit der Gleichung

$$M_Y(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{D\gamma^2 G^2 t^3}{12}\right) \quad (24)$$

. Dies funktioniert, solange

$$T_2^3 \ll \frac{12}{D\gamma^2 G^2} \quad (25)$$

gilt, da die Zeitabhängigkeit von M_y durch den Diffusionsterm gegeben ist.

1.7 Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit T_1

Zur Bestimmung von T_1 werden ebenfalls Pulse verwendet. Jedoch wird mit einem 180° -Puls zunächst die Probenmagnetisierung aus der Gleichgewichtslage in die entgegengesetzte Richtung gedreht. Die Magnetisierung beginnt danach wieder zur Gleichgewichtslage zu streben. Nach einer Zeit τ wird die verbliebenen Magnetisierungskomponente in z-Richtung M_z mit einem 90° -Puls in die x-y-Ebene gedreht. Diese führt dann eine Präzessionsbewegung aus und induziert eine Induktionsspannung proportional zu $M_z(\tau)$ in der Spule. Durch Lösen der Blochschen Gleichung (8) mit den Anfangsbedingungen $M_x(0) = M_y(0) = 0$ und $M_z(0) = -M_0$ ergibt sich der Zusammenhang

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - 2 \exp \left(-\frac{\tau}{T_1} \right) \right). \quad (26)$$

mit der longitudinalen Relaxationszeit T_1 (siehe Abb. 8).

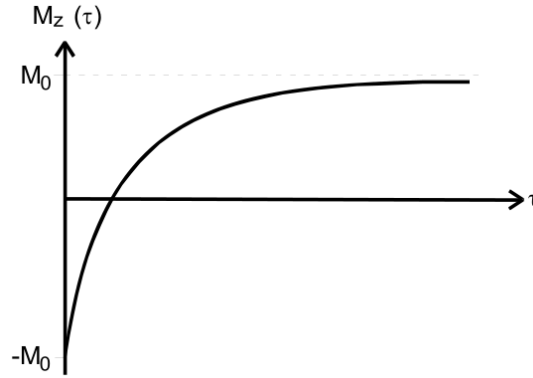


Abbildung 8: Schematische Verlauf der Magnetisierungskomponente M_z in Abhängigkeit der Zeitspanne zwischen den Pulsen τ nach Gleichung (26).[7]

2 Durchführung

2.1 Aufbau und Justage

Für die folgenden beschriebenen Messungen wird die in Abbildung 9 dargestellte Teachspin Apparatur verwendet.

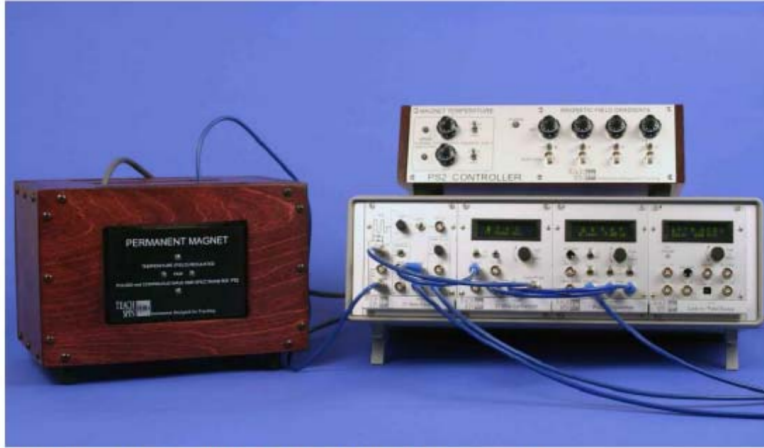


Abbildung 9: The PS2-A Spectrometer: Magnet, Mainframe and PS2 Controller.[7]

Zur Justage der Pulslänge wird zunächst in die Apparatur eine Wasserprobe mit paramagnetischen Zentren eingefügt, um die Relaxationszeiten und somit die Wiederholungszeit P der Messung zu verkürzen. Dann werden Startparameter für die Gradientenspule, den A-Puls(90° -Puls) und der Frequenz des HF-Feldes gewählt und versucht die Resonanzfrequenz der Probe zu treffen, sodass der FID auf dem Oszilloskop beobachtet werden kann. Des Weiteren werden die Parameter wie Pulslänge (zur Amplitudenmaximierung des FID), Phase (keine Schwingung im FID) und Shim-Parameter(Längenmaximierung des FID) so variiert, dass der FID optimiert wird.

2.2 Durchführung

Gelingt dies wird der B-Puls(180° -Puls), der die doppelt Pulslänge besitzt wie der A-Puls, programmiert und es kann ein Echo-Signal beobachtet werden. Danach wird die Probe durch bidestilliertes Wasser und die Wiederholungszeit aufgrund der größeren Relaxationszeit erhöht. Es wird jeweils eine Pulssequenz der Carr-Purcell- und Meiboom-Gil-Methode bei einem festem τ aufgenommen. Danach wird eine Messung für die Bestimmung der Relaxationszeit T_1 durchgeführt. Zuvor werden die Pulslängen so getauscht, dass, wie in Kapitel 1.7 beschrieben, der A-Puls zu einem 180° -Puls und der B-Puls zu einem 90° -Puls wird. Dann wird für verschiedene Pulsabstände τ die Echoamplitude aufgenommen. Für die Diffusionskoeffizienten Messung werden die Pulse wieder zurückgetauscht und es wird der maximale Magnetfeldgradient in z-Richtung eingestellt. Es wird die Halbwertsbreite $t_{1/2}$ des Spin Echos gemessen und mit Hilfe des Spin-Echo-Verfahrens Messwerte zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D aufgenommen. Zusätzlich zu den anderen

Messungen wird noch die Viskosität η der Probe mit Hilfe eines Viskosimeters bei gleicher Temperatur wie bei der Diffusionskoeffizienten-Bestimmung gemessen.

3 Auswertung

Zur Optimierung des FID werden folgende Parameter gewählt:

$$\text{Phase:} \quad \phi = 111^\circ \quad (27)$$

$$\text{Pulslänge:} \quad t_{90^\circ} = 4,74 \mu\text{s} \quad (28)$$

$$\text{Resonanzfrequenz:} \quad f_{\text{res}} = 21,715\,75 \text{ MHz} \quad (29)$$

$$\text{Shim-Parameter:} \quad x = -2,02 \quad y = -5,24 \quad z = 3,68 \quad z^2 = -2,74 \quad (30)$$

3.1 Bestimmung der Relaxationszeit T_2 mit der Meiboom-Gill-Methode

Um die Relaxationszeit T_2 zu bestimmen, werden die Signale, die mit dem Oszilloskop aufgenommenen Burst-Sequenz der Meiboom-Gill Methode (siehe Abbildung 12 und 10) gegen die Zeit aufgetragen. Zusätzlich wird eine Burst-Sequenz der Carr-Purcell Methode (siehe Abbildung 13) aufgenommen, in der die Problematik eines zu kurzen/langen 180° -Pulses deutlich wird, da sich die Fehler bei der Carr-Purcell Methode aufsummieren. Die Amplitude fällt deshalb schneller als bei der Meiboom-Gill Methode ab und liefert ein zu kleines T_2 . Um die Echoamplituden aus der Meiboom-Gill-Sequenz zu finden, werden zunächst Werte, deren Betrag unterhalb von $0,02 \text{ V}$ liegen, herausgefiltert. Anschließend werden jeweils in einer Umgebung von 20 Messwerten, lokale Maxima gesucht. In Tabelle 1 sind die auf diese Weise gefundenen Echos angegeben. Anschließend wird für den in Gleichung (17) gegebenen Zusammenhang unter *Python3* mit Hilfe der Funktion *curvefit* aus dem Paket *Scipy* eine Regression der als Echos identifizierten Messwerte durchgeführt. Dabei ergeben sich für den Startwert U_0 und Relaxationszeit T_2 die folgenden Werte

$$U_0 = (0,90 \pm 0,04) \text{ V}$$

$$T_2 = (1,49 \pm 0,08) \text{ s}.$$

In Abbildung 11 sind die verwendeten Messwerte, sowie der Graph der zugehörigen Regression gezeigt.

Der Literaturwert[6] für die Relaxationszeit T_2 von bidestilliertem Wasser beträgt

$$T_2^{\text{lit.}} = (1,520 \pm 0,093) \text{ s},$$

sodass sich eine relative Abweichung f des experimentell bestimmten Werts von

$$f = \frac{T_2 - T_2^{\text{lit.}}}{T_2^{\text{lit.}}} = (2 \pm 8) \%$$

ergibt.

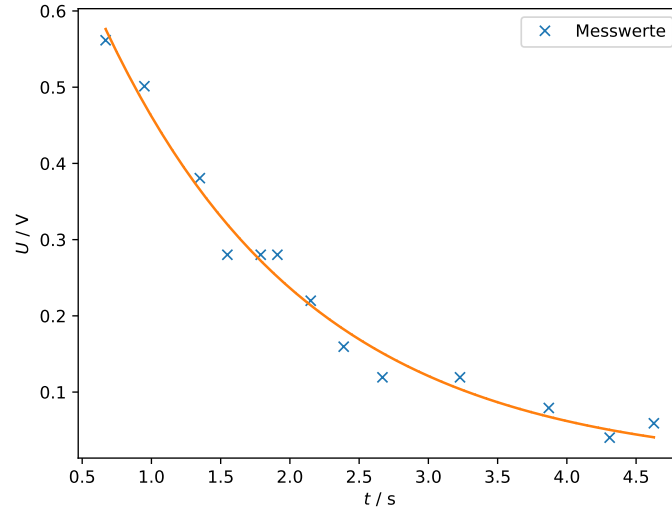


Abbildung 10: Verwendete Messwerte(Signal logarithmiert) für T_2 Messung mit Meiboom-Gill-Methode, sowie zugehörige Regression.

Tabelle 1: Gefundene Echos für die Bestimmung der Relaxationszeit T_2 .

t in ms	U in mV	t in ms	U in mV
669.2	561.56	2388.4	159.55
949.2	501.26	2668.4	119.35
1349.6	380.65	3228.4	119.35
1548.4	280.15	3869.6	79.15
1789.2	280.15	4309.2	40.20
1909.6	280.15	4628.4	59.04
2150.4	219.85		

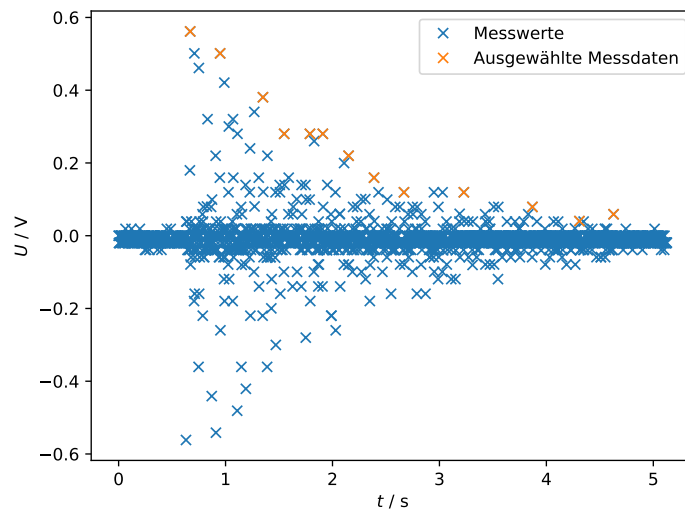


Abbildung 11: Aufgenommene Messwerte für T_2 Messung mit Meiboom-Gill-Methode.

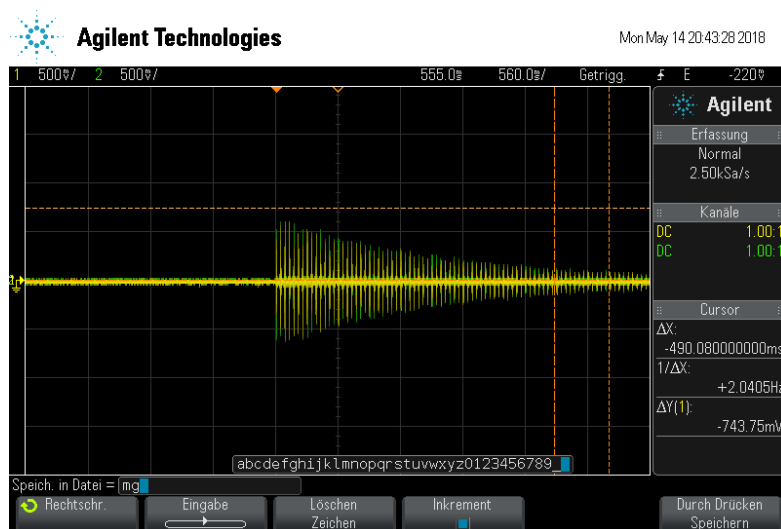


Abbildung 12: Messwerte für T_2 Messung mit Meiboom-Gill-Methode (Bild am Oszilloskop).

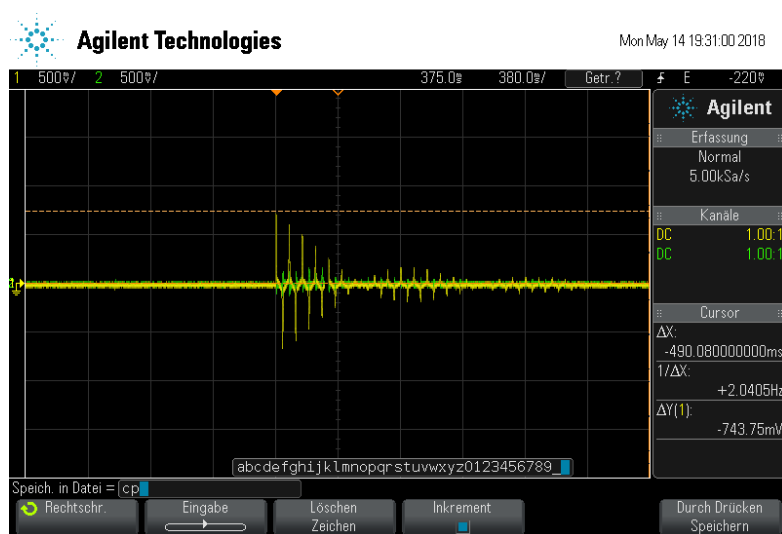


Abbildung 13: Messwerte für T_2 Messung mit Carr-Purcell-Methode(Bild am Oszilloskop).

3.2 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit der Spin-Echo-Methode

Der Diffusionskonstante wird aus den in Tabelle 2 angegebenen Messwerten bestimmt. Dazu wird eine Regression der Werte für den in Gleichung (24) gegebenen Zusammenhang mit *curvefit* durchgeführt. Als Fitparameter werden der Vorfaktor a sowie die Diffusionskonstante gewählt. Für T_2 wird der in Abschnitt 3.1 bestimmte Wert verwendet. Der Gradient G wird aus dem Zusammenhang

$$G = \frac{8.8}{d \gamma t_{\frac{1}{2}}} \quad (31)$$

gewonnen. Dabei bezeichnet d den Probendurchmesser, von 4,4 mm, γ das gyromagnetische Verhältnis von Protonen in Wasser und $t_{\frac{1}{2}}$ die Halbwertszeit des Echos. Wird der Ausdruck (31) in Gleichung (24) eingesetzt, ist leicht zu erkennen, dass γ wegfällt und nur noch d und $t_{\frac{1}{2}}$ eingesetzt werden müssen. Da in Gleichung (24) die Zeit t verwendet wird, allerdings τ gemessen wurde, müssen die gemessenen Werte für die Zeit noch gemäß

$$t = 2\tau \quad (32)$$

umgerechnet werden. Für die Halbwertsbreite wurde kein Wert gemessen. Daher wird zunächst ein Fit der Form

$$M(t) = \alpha e^{-\frac{t}{T_2}} e^{-\beta t^3} \quad (33)$$

an die Messwerte vorgenommen. Aus dem Parameter β kann über

$$t_{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{8.8^2 D_{\text{lit}}}{12 \beta d^2}} \quad (34)$$

die Halbwertsbreite bestimmt werden. Für die Parameter α und β ergeben sich

$$\begin{aligned} \alpha &= (0,751 \pm 0,006) \text{ V} \\ \beta &= (5196,12 \pm 161,33) \frac{1}{\text{s}^3}. \end{aligned}$$

Für die Halbwertszeit ergibt sich grob

$$t_{\frac{1}{2}} = (355 \pm 6) \mu\text{s}.$$

Mit dem bestimmten Wert für die Halbwertsbreite wird nun die Regression zur Bestimmung der Diffusionskonstanten durchgeführt. In Abbildung 14 sind die Messwerte, sowie der Graph der Regression dargestellt.

Als Regressionsparameter ergeben sich

$$\begin{aligned} a &= (0,751 \pm 0,006) \text{ V} \\ D &= (1,97 \pm 0,54) \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}. \end{aligned}$$

Der Literaturwert [8] für die Diffusionskonstante bei der Temperatur 25 °C ist

$$D^{\text{lit.}} = (1,97 \pm 0,06) \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}},$$

sodass die relative Abweichung f des experimentell bestimmten Werts vom Theoriewert

$$f = \frac{T_1 - T_1^{\text{lit.}}}{T_1^{\text{lit.}}} = 0,00 \pm 0,03$$

Tabelle 2: Verwendete Messwerte für die Bestimmung der Diffusionskonstanten.

t in ms	U in mV
0.0	793.75
5.0	750.00
10.0	737.50
15.0	718.75
20.0	700.00
25.0	675.00
30.0	634.75
35.0	593.75
40.0	500.00
45.0	443.75
50.0	387.50
55.0	306.25
60.0	243.75
65.0	181.25

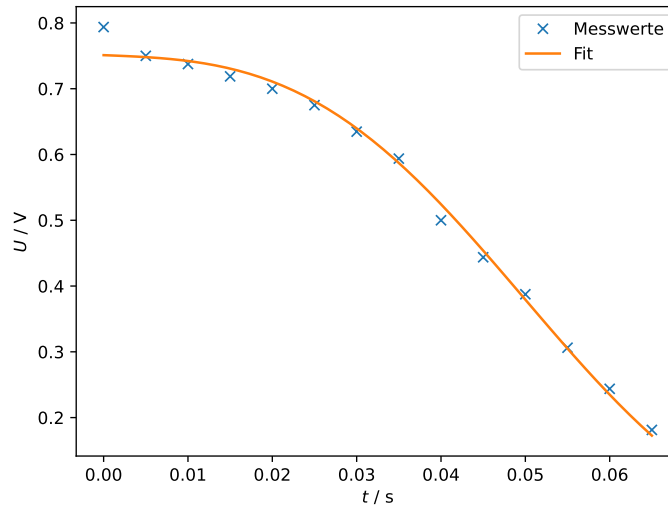


Abbildung 14: Messwerte für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten, sowie zugehörige Regression.

3.2.1 Bestimmung der Viskosität

Die Viskosität von Wasser wird mit Hilfe eines Viskosimeters bestimmt. Am Viskosimeter werden zwei Zeiten gemessen

$$t_1^{\text{visk.}} = (723,5 \pm 2,0) \text{ s}$$

$$t_2^{\text{visk.}} = (720,3 \pm 2,0) \text{ s}.$$

Es wird mit dem Mittelwert der beiden Zeiten

$$t^{\text{visk.}} = (721,9 \pm 1,4) \text{ s}$$

gerechnet.

Um aus der gemessenen Zeit die Viskosität zu bestimmen wird der Zusammenhang

$$\eta = a(t - \delta) \quad (35)$$

verwendet. Dabei bezeichnet a eine Apparaturkonstante die mit $a = 1,024 \cdot 10^{-9}$ angegeben wird und δ eine Apparaturkonstante die mit $\delta = 0,8562 \pm 0,0014$ angegeben wird. Für die Viskosität ergibt sich auf diese Weise

$$\eta = (0,7364 \pm 0,0014) \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}.$$

Der Literaturwert[1] für die Viskosität bei einer Temperatur von 25 °C ist

$$\eta^{\text{lit.}} = 0,891 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^2}{\text{s}},$$

sodass die relative Abweichung f des experimentell bestimmten Werts vom Theoriewert

$$f = \frac{\eta - \eta^{\text{lit.}}}{\eta^{\text{lit.}}} = (17,4 \pm 0,2) \%$$

3.2.2 Bestimmung des MolekÜlradius

Mit bekanntem Diffusionskoeffizienten D und Viskosität η und bei einer Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$ kann gemäß der Stokesschen Formel folgender Zusammenhang für den MolekÜlradius R hergeleitet werden

$$R = \frac{k_B T}{6\pi \eta D} . \quad (36)$$

Mit den vorher bestimmten Werten ergibt sich für den MolekÜlradius

$$R = (1,51 \pm 0,05) \text{ \AA} .$$

Dieser Wert soll nun verglichen werden, mit einem MolekÜlradius, der ermittelt werden kann, indem angenommen wird, dass sich Kugelförmige Wassermoleküle in einer hexagonal dichtesten Packung anordnen und einem MolekÜlradius, der sich durch die Annahme ergibt, dass sich das Wasser als eines van-der-Waals-Gas beschreiben lässt. Für die erste Annahme ergibt sich ein Radius von

$$R_{\text{hexagonal}} = \sqrt{\frac{m}{4\sqrt{2}\rho}} .$$

Wobei $\rho = 997,2995 \text{ kg/m}^3$ [2] die Dichte von Wasser bei Raumtemperatur $T = 24^\circ\text{C}$ und $m = 29,915 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ [3] das Atomgewicht von Wasser bezeichnet. Mit diesem Zusammenhang ergibt sich

$$R_{\text{hexagonal}} = 1,744 \text{ \AA} .$$

Für die zweite Annahme ergibt sich ein Radius von

$$R_{\text{van-der-Waal}} = \left(\frac{3b}{16\pi N_A} \right)^{\frac{1}{3}} , \quad (37)$$

da das Kovolumen b ungefähr das vierfache des Eigenvolumen eines Moleküle ist. Für Wasser mit $b = 31 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ [4] ergibt sich ein Radius von

$$R_{\text{van-der-Waal}} = 1,454 \text{ \AA} . \quad (38)$$

3.2.3 Bestimmung der Relaxationszeit T_1

Zur Bestimmung der Relaxationszeit T_1 werden die in Tabelle 3 angegebenen Messwerte verwendet und in Abbildung 15 gegeneinander aufgetragen. Um T_1 aus Gleichung (26) zu bestimmen wird eine Regression mit der Funktion

$$g(\tau) = a \left(1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}} \right) \quad (39)$$

der Messwerte vorgenommen. In Abbildung 15 ist der mit Hilfe der Regression erzeugte Funktionsgraph dargestellt. Somit lässt sich T_1 aus den Regressionsparameter

$$\begin{aligned} a &= (0,7628 \pm 0,0048) \text{ V} \\ T_1 &= (2,3328 \pm 0,0296) \text{ s} \end{aligned}$$

entnehmen. Es ergibt sich sich für die gesuchte Relaxationszeit

$$T_1 = (2,33 \pm 0,03) \text{ s}.$$

Der Literaturwert[6] für die bestimmte Relaxationszeit ist

$$T_1^{\text{lit.}} = (3,09 \pm 0,15) \text{ s},$$

sodass die relative Abweichung f des experimentell bestimmten Werts vom Theoriewert

$$f = \frac{T_1 - T_1^{\text{lit.}}}{T_1^{\text{lit.}}} = (25 \pm 4) \%$$

Tabelle 3: Verwendete Messwerte für die Bestimmung der Relaxationszeit T_1 .

t in ms	U in mV	t in ms	U in mV
0.5	-818.75	500.0	-443.75
1.0	-800.00	600.0	-381.25
1.5	-793.75	700.0	-325.00
2.0	-787.50	800.0	-287.50
2.5	-787.50	900.0	-243.75
3.0	-800.25	1000.0	-206.25
3.5	-787.50	1100.0	-181.25
4.0	-781.25	1200.0	-143.75
4.5	-775.00	1300.0	-112.50
5.0	-768.75	1400.0	-75.00
5.5	-762.50	1500.0	-68.75
10.0	-756.25	2000.0	106.25
15.0	-762.50	2500.0	218.75
30.0	-750.00	3000.0	312.50
60.0	-731.25	3500.0	406.25
100.0	-693.75	4000.0	481.25
120.0	-681.25	5000.0	550.00
180.0	-643.75	6000.0	606.25
240.0	-587.50	7000.0	662.50
300.0	-550.00	8000.0	700.00
360.0	-518.75	9000.0	725.00
420.0	-481.25	9999.0	743.75

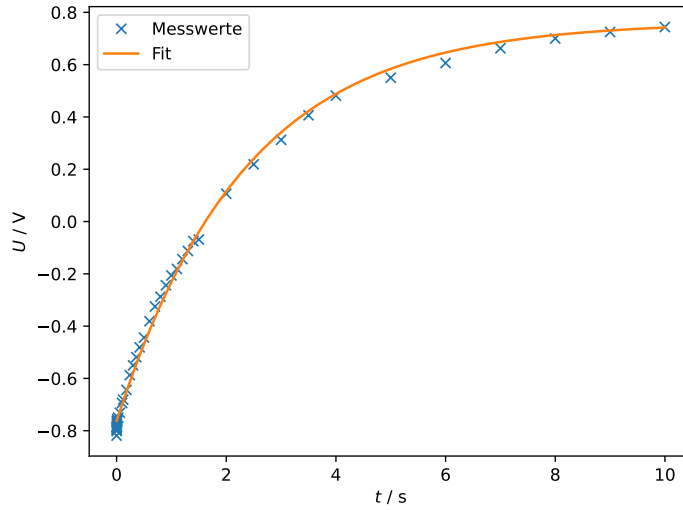


Abbildung 15: Messwerte für die Bestimmung der Relaxationszeit T_1 , sowie zugehörige Regression.

4 Diskussion

Die bestimmte Relaxationszeit T_2 wurde mit einer relativen Abweichung von $(2 \pm 8) \%$ zum Literaturwert bestimmt. Wobei jedoch einfachheitshalber nicht nur, wie in Kapitel 1.5.1 gefordert, nach jedem geraden Puls die Echoamplitude verwendet wird, sondern Maxima in bestimmten Intervallen gesucht werden. Trotzdem ist es möglich, so die Relaxationszeit T_2 über die Meibomm-Gill-Methode zu bestimmen.

Wie erwartet, ergibt sich der Literaturwert für die Diffusionskonstante D mit einer Abweichung von $(0,00 \pm 0,03) \%$, da die Halbwertszeit $t_{\frac{1}{2}}$ genau auf den Literaturwert angepasst wurde. Für die gegebene Apparatur liegt die Halbwertszeit in einem Intervall von $70 \mu\text{s} - 250 \mu\text{s}$ [5]. Da die ermittelte Halbwertszeit von $(355 \pm 6) \mu\text{s}$ außerhalb des Intervalles liegt, kann daraus gedeutet werden, dass die Diffusionskonstante des Literaturwerts für die Apparatur nicht genau zutrifft. Mögliche Ursachen dafür sind die Temperaturabhängigkeit und unterschiedliche Magnetfeldgradienten bei der Messung.

Der Molekülradius über den Literaturwert der Diffusionskonstante D liegt im Bereich zwischen den beiden anderen Methoden. Deshalb eignet sich die Diffusionsmessung ebenfalls, um eine Abschätzung des Molekülradius vorzunehmen. Die relativen Abweichungen f betragen jeweils

$$f_{\text{hexagonal}} = (14 \pm 3) \%$$

$$f_{\text{van-der-Waal}} = (4 \pm 3) \%$$

Deutlich wird, dass die Abweichung zur hexagonal dichtesten Packung höher ist, als die zum van-der-Waal-Gas. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei dem van-der-Waals-Gas

ebenfalls wie bei der Diffusionsmessung eine Bewegung der Teilchen vorliegt und nicht star angeordnete Teilchen wie bei der dichtesten Packung.

Bei der Messung der Relaxationszeit T_1 wurde ein Wert mit einer Abweichung von $(25 \pm 4) \%$ zum Literaturwert bestimmt. Eine Fehlerquelle, die diese Abweichung erklärt, ist, dass sowohl Temperatur als auch Larmorfrequenz bei dem Literaturwert unbekannt sind. Desweiteren können Feldinhomogenitäten diesen Wert ebenfalls beeinflussen.

Literatur

- [1] 28. Juni 2018. URL: <http://www.chemie.de/lexikon/Viskosit%C3%A4t.html>.
- [2] 17. Juli 2018. URL: https://chemistry.sciences.ncsu.edu/resource/H2Odensity_vp.html.
- [3] 17. Juli 2018. URL: http://www.chemie.de/lexikon/Molare_Masse.html.
- [4] 17. Juli 2018. URL: <http://www.chemie.de/lexikon/Van-der-Waals-Gleichung.html>.
- [5] J. Beerwerth. „Halbwertszeit“. Korrektur der Erstabgabe des Protkolls. 2018.
- [6] DC Chang u. a. „Spin echo studies on cellular water“. In: *Nature* (vol.235 1972).
- [7] TU Dortmund. *Versuchsanleitung zu V49*. 2018.
- [8] Jui H Wang. „Self-diffusion coefficients of water“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 69.12 (1965), S. 4412–4412.