

VERSUCH NUMMER

TITEL

AUTOR A

authorA@udo.edu

AUTOR B

authorB@udo.edu

Durchführung: DATUM

Abgabe: DATUM

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	3
2	Theorie	3
2.1	Magnetisierung	3
2.2	Hochfrequenzfeld	3
2.3	Spin-Echo, Carr-Purcell und Meiboom-Gill Methode	4
2.4	Spinrelaxation einer Flüssigkeit	4
3	Durchführung	5
3.1	Versuchsaufbau	5
3.2	Justage und Temperaturmessung	5
3.3	T_1 -Messung	5
3.4	T_2 -Messung	6
3.5	Diffusionsmessung	6
4	Auswertung	6
4.1	Justage der Apparatur	6
4.2	Bestimmung der Relaxationszeit T_1	7
4.3	Bestimmung der Relaxationszeit T_2	8
4.4	Diffusionsmessung	11
5	Diskussion	15

1 Zielsetzung

In diesem Versuch soll die Diffusionskonstante von Wasser experimentell bestimmt werden, indem eine Probe bezüglich ihrer Spinausrichtung unter einem Hochfrequenzfeld untersucht wird.

2 Theorie

2.1 Magnetisierung

Wird ein äußeres Magnetfeld $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_B$ um die Probe angelegt, führt dies zu einer Aufspaltung der Kernspinzustände in $m = 2S+1$ Unterniveaus, wobei S die Spinquantenzahl und m die magnetische Quantenzahl darstellt. Die Präzession der Momente um \vec{B}_0 kann mittels der Larmorfrequenz $\omega_L = \gamma B_0$ beschrieben werden. Nach Abschalten von \vec{B}_0 bewegen sich die Momente wieder zurück in ihre Ausgangslagen (Relaxation). Dabei werden die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 (parallel zu \vec{B}_0) und Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 (senkrecht zu \vec{B}_0) unterschieden. Zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der Magnetisierung \vec{M} einer Probe werden die Bloch-Gleichungen verwendet

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0 - \vec{e}_x \frac{M_x}{T_2} - \vec{e}_y \frac{M_y}{T_2} - \vec{e}_z \frac{M_z - M_0}{T_1}. \quad (1)$$

2.2 Hochfrequenzfeld

Um die magnetischen Momente aus ihrer Ruhelage auszulenken wird ein Hochfrequenzfeld $\vec{B}_H = 2\vec{B}_1 \cos(\omega t)$ ($\vec{B}_1 \perp \vec{e}_B$) angelegt. Die Lösung der Bloch-Gleichungen vereinfacht sich durch Transformation in ein mit der Frequenz ω um \vec{B}_0 rotierendes Koordinatensystem. Das äußere Magnetfeld transformiert sich dann zu $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$. Das Einschalten eines Hochfrequenzfeldes für die Zeit

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

während $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_1$ und $\angle(\vec{M}, \vec{B}_1) = 90^\circ$ gilt, realisiert eine Drehung der Magnetisierung von der z - in die y -Richtung (90°-Puls). Analoges gilt für einen 180°-Puls (von z - in $-z$ -Richtung). Unter dem freien Induktionszerfall (FID) wird die Präzession der Magnetisierung senkrecht zu \vec{B}_0 und die anschließende Relaxation zurück in die Ruhelage nach einer Auslenkung um 90° verstanden. Ursächlich für den FID ist die Inhomogenität eines real erzeugten Magnetfeldes mit der Relaxationszeit $T_{\Delta B}$ und die Wechselwirkung mit den magnetischen Momenten der Nachbarkerne und -schalen. Dadurch werden die Spins schließlich dephasiert und die transversale Magnetisierung zerfällt. Die Gesamtrelaxationszeit ergibt sich als

$$T_2^* = \frac{1}{T_2^{-1} + T_B^{-1}}. \quad (3)$$

2.3 Spin-Echo, Carr-Purcell und Meiboom-Gill Methode

Während der Dephasierung nach einem initialen 90° -Puls rotieren die Spins mit größerer Larmourfrequenz im Uhrzeigersinn. Die Spins mit kleinerer Larmourfrequenz jedoch in die entgegengesetzte Richtung. Nach der Zeit $\tau \ll T_B$ wird ein 180° -Puls auf die Probe gerichtet, sodass die Spins wieder aufeinander zulaufen. Es entsteht das sogenannte Hahn-Echo, d.h. eine transversale Magnetisierung in entgegengesetzter Richtung nach der Zeit 2τ . Die Höhe des Spin-Echos kann über den Zusammenhang

$$M_y(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (4)$$

bestimmt werden. Um mehrere Echos in einer Messung aufnehmen zu können, werden in der Carr-Purcell Methode (CPM) mehrere 180° -Pulse hintereinander mit Abstand 2τ gesendet, sodass eine Fokussierung der transversalen Magnetisierung erzeugt wird. Ist die Einstellung der 180° -Pulse zu ungenau, wird die Magnetisierung in der x - y -Ebene zu klein, weil die Spins nicht genau in diese Ebene hinein gedreht werden, sodass eine aussagekräftige Bestimmung von T_2 nicht möglich ist. Die Meiboom-Gill Methode (MGM) umgeht diese Problematik, indem sie die 180° -Pulse gegen die initialen 90° -Pulse um 90° phasenverschoben aussendet. Das führt zu einer Drehung der Spins um die y -Achse anstelle der x -Achse, sodass Fehler aufgrund von ungenauen 180° -Pulseinstellungen durch den folgenden PPuls wieder ausgeglichen werden können.

2.4 Spinrelaxation einer Flüssigkeit

Für Flüssigkeiten müssen die Bloch'schen Gleichungen durch einen Diffusionsterm ergänzt werden, da die Brown'sche Molekularbewegung ein zeitlich veränderliches Magnetfeld erzeugt. Sie sind dann durch

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \underbrace{\gamma(\vec{M} \times \vec{B})}_{\text{Präzession}} - \underbrace{\frac{M_x \vec{x} + M_y \vec{y}}{T_2}}_{\text{Relaxation}} - \underbrace{\frac{(M_z - M_0) \vec{z}}{T_1}}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{(\vec{x} + \vec{y} + \vec{z}) D \Delta M}_{\text{Diffusion}} \quad (5)$$

gegeben. Aufgrund dieser Bedingungen muss Gleichung 4 angepasst werden und unter der Annahme eines innerhalb der Probe konstanten Feldgradienten G ergibt sich 4 zu

$$M_y(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{t}{T_D}\right) \quad (6)$$

wobei $T_D = \frac{3}{D\gamma^2 G^2 \tau^2}$ mit der Diffusionskonstante D . CPM und MGM können für $T_D \gg T_2$ weiterhin verwendet werden, wogegen bei der Betrachtung der Amplitude des ersten Spin-Echos beachtet werden muss, dass $t = 2\tau$ gilt. Zur Bestimmung von T_1 wird zunächst ein 180° -Puls (Spinrichtung: $\vec{z} \rightarrow -\vec{z}$) und nach τ ein 90° -Puls ausgesendet, woraufhin die Spins in der x - y -Ebene präzidieren. Für die Magnetisierung in \vec{z} -Richtung gilt dann

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - 2 \exp\left[-\frac{\tau}{T_1}\right]\right). \quad (7)$$

[theo1]

3 Durchführung

3.1 Versuchsaufbau

Der schematische Versuchsaufbau besteht zum einen aus einer Spule in die eine Probe eingeführt werden kann und zum anderen aus zwei Polschuhen, die in ihrem Zwischenraum ein äußeres Magnetfeld erzeugen können, in welchem sich die eben genannte Spule befindet. Das durch die Polschuhe erzeugte Magnetfeld entspricht \vec{B}_0 . In der Spule selbst wird das Hochfrequenzfeld \vec{B}_1 erzeugt. An die Spule ist ein Empfänger angeschlossen, der in der Lage ist, das Induktionssignal welches durch die Präzession der Magnetisierung hervorgerufen wird, zu messen. Das empfangene Signal kann daraufhin auf einem Oszilloskop sichtbar gemacht werden.

3.2 Justage und Temperaturmessung

Zum justieren wird anstelle einer reinen Wasserprobe eine mit Kupfersulfat durchsetzte Probe verwendet. Diese Alternative führt zu verkürzten Relaxationszeiten. Zunächst werden die Gradientenspulen auf die Werte

$$x = -1.0 \quad (8)$$

$$y = -5.0 \quad (9)$$

$$z = 3.7 \quad (10)$$

$$z^2 = -2.4 \quad (11)$$

eingestellt. Bei diesen Werten wird das Magnetfeld so homogen wie möglich. Die Frequenz wird auf 21,715 85 MHz eingestellt, da bei diesem Wert die Signalschwingungen am geringsten sind. Die Phase wird auf -130° eingestellt, sodass fast nur Signal im Realteil erscheint. Da sich die Pulslängen zwischen dem ersten 90° -Puls und dem zweiten 180° -Puls um den Faktor 2 unterscheiden müssen wird die erste Pulslänge auf 2,7 s und die Zweite auf 5 s eingestellt. Die Periode, also die Zeit für welche sich die 180° -Pulse wiederholen sollen, wird auf 0,5 s eingestellt. Danach wird mit einem Thermoelement die Temperatur in der Spule gemessen. Sie beträgt 22.2° Celsius [**anleitung**].

3.3 T_1 -Messung

Zunächst wird die erste Pulslänge A auf 5 s eingestellt. Die zweite Pulslänge B wird auf 2,7 s eingestellt. Jetzt soll die Anzahl der B-Pulse 1 sein und die Periode 10 s betragen. Dabei ist zu beachten, dass bei einem Abstand von $\tau = 1$ s zwischen dem A und B Puls die Periodenlänge um τ erhöht werden muss. Jetzt wird eine Messreihe von 25 Wertepaaren aufgenommen. τ wird ausgehend von dem Wert 0,0001 s bis zu einem Wert von 3,5 s erhöht, wobei die Amplitude des FID nach dem 90° -Puls notiert wird. Die Wertepaare werden danach mit der Funktion

$$M(\tau) = M_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) + M_1 \quad (12)$$

gefittet, wobei $M_1 = M(\tau_{\max})$ und $M_0 = M(\tau_{\min}) - M_1$. Jetzt kann T_1 abgelesen werden [anleitung].

3.4 T_2 -Messung

Zur Bestimmung von T_2 wird A auf 2,7s und B auf 5s eingestellt. Die B-Pulse sollen 100-fach wiederholt werden. Die Periode wird auf das Dreifache von T_1 eingestellt. Außerdem muss Puls A gegen Puls B um 90° phasenverschoben werden. Der Pulsabstand wird auf $\tau = 0,0119$ s eingestellt. Bei diesem Wert liegt die Höhe des 100. Echomaximums bei etwa einem Drittel des 1. Echomaximums. Daraufhin wird ein Bild des Signals aufgenommen und sowohl als .png- als auch als .csv-Datei gespeichert. Danach wird ein Fit wie in Gleichung 12 an die Höhe der Peaks gelegt, wobei T_1 durch T_2 ersetzt wird. Jetzt wird die Phasenverschiebung aufgehoben und es wird ein weiteres Bild des Signals sowohl als .png- als auch als .csv-Datei aufgenommen [anleitung].

3.5 Diffusionsmessung

Als erstes muss der Gradient umgepolt und dann auf den maximalen Wert gedreht werden. Die Einstellungen der A- und B-Pulse, sowie die Periode werden nicht verändert. Allerdings wird die Anzahl der B-Pulse wieder auf 1 reduziert. Jetzt werden 16 Wertepaare aufgenommen, wobei τ wieder von 0,0001 s ausgehend erhöht wird, bis es den Wert 0,0122 s angenommen hat. Dabei werden die zugehörigen Amplituden der Echos notiert. Das Echo bei $\tau = 0,0004$ s wird als .csv-Datei gespeichert. Die Messdaten werden danach als $\ln(M(\tau)) - \frac{2\tau}{T_2}$ gegen τ^3 geplottet. Jetzt kann der Parameter T_D bestimmt werden. Dazu wird zunächst ein linearer Plot der Echoamplituden erstellt und angepasst. In der Fitfunktion

$$M(\tau) = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{\tau^3}{T_D}\right) + M_1 \quad (13)$$

wird der zuvor bestimmte Wert für T_2 verwendet. Aus T_D wird dann die Diffusionskonstante bestimmt. Zur Abschätzung des Gradienten wird mittels einer Fouriertransformation der Amplitudenwerte das zugehörige Spektrum ermittelt. Dabei wird der Signalkanal des Echos als Realteil betrachtet und der erste Punkt des Imaginärteils muss 0 sein, während die Amplitude des ersten Realteilspunkts halbiert wird [anleitung].

4 Auswertung

4.1 Justage der Apparatur

Um ein möglichst homogenes Magnetfeld einzustellen werden die Shim-Parameter auf

$$\begin{aligned} x &= -1,0 \\ y &= -5,0 \\ z &= 3,7 \\ z^2 &= -2,4 \end{aligned}$$

eingestellt. Die Larmor-Frequenz wird auf $\omega_L = 21,715\,85\text{ MHz}$ eingestellt. Die Pulslänge für einen 90° Puls wird als $t_{90} = 2,7\text{ s}$ bestimmt. Für den 180° Puls beträgt die Pulslänge $t_{180} = 5\text{ s}$, dass passt mit der Annahme überein, dass diese Pulslänge doppelt so lang sein soll. Die Temperatur an der Stelle der Probe beträgt $22,2^\circ\text{C}$.

4.2 Bestimmung der Relaxationszeit T_1

Für die Bestimmung der Relaxationszeit wird die Spannung in abhängigkeit des Pulsabstandes τ gemessen. Die gemessenen Daten sind in Tabelle 1 aufgelistet. An die Daten aus Tabelle

Tabelle 1: Messdaten für die Bestimmung der Relaxationszeit T_1 .

τ / s	U / V
0,0002	2,093 75
0,0005	2,056 25
0,0010	1,993 75
0,0015	2,037 50
0,0025	2,175 00
0,0050	2,162 50
0,0100	2,150 00
0,0150	2,168 75
0,0350	2,131 25
0,0500	2,106 25
0,1000	2,062 50
0,3000	1,781 25
0,6000	1,387 50
0,9000	1,037 50
1,5000	0,417 50
1,2000	0,695 00
1,4000	0,515 00
1,6000	0,337 50
1,8000	0,152 50
2,0000	0,115 00
2,2000	0,315 00
2,4000	0,320 00
2,6000	0,320 00
3,0000	0,330 00
3,5000	0,332 50

1 wird die Funktion

$$U(\tau) = U_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) + U_1 \quad (14)$$

angepasst. Die Fitparameter sind

$$U_0 = (-3,22 \pm 0,21) \text{ V}$$

$$U_1 = (1,07 \pm 0,22) \text{ V}$$

$$T_1 = (1,92 \pm 0,24) \text{ s.}$$

Der Fitparameter T_1 ist die Relaxationszeit. Die Messdaten und der Fit sind in Abbildung 1 zu sehen.

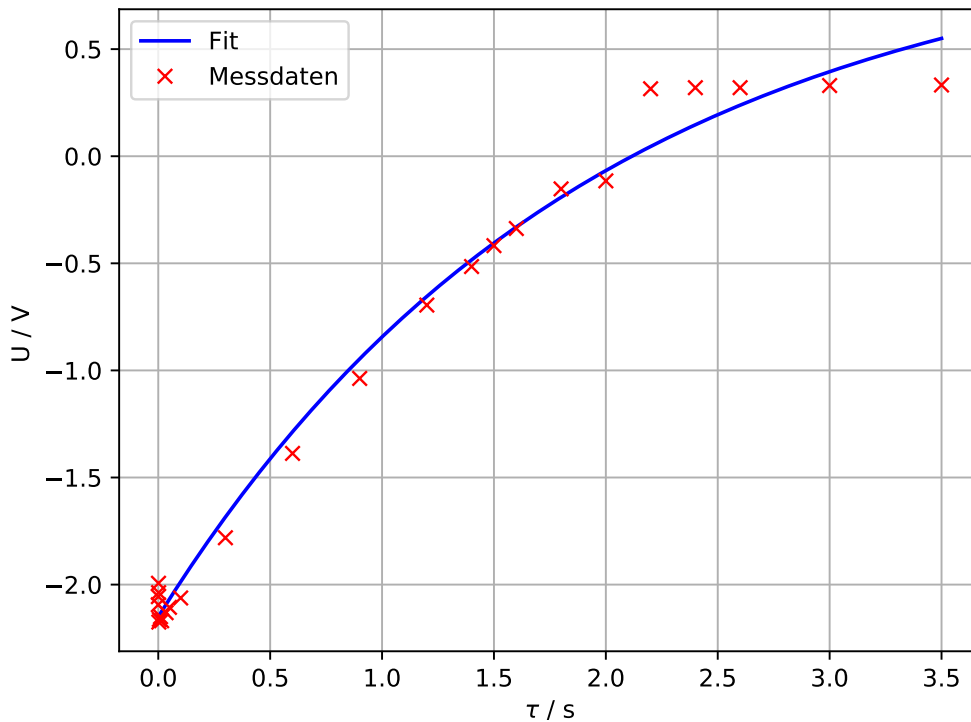


Abbildung 1: Messdaten und Fit für die Bestimmung der Relaxationszeit T_1 .

4.3 Bestimmung der Relaxationszeit T_2

In diesem Versuchsteil wird der A-Puls auf 90° und der B-Puls auf 180° eingestellt. Der B-Puls soll 100 mal wiederholt werden. Die Periodendauer wird auf den Wert $P = 3T_1 \approx 6,0 \text{ s}$ eingestellt. Die damit aufgenommenen Daten sind in Abbildung 2 dargestellt. Die markierten Peaks aus Abbildung 2 wurden mit der Funktion `find_peaks` aus der Bibliothek `scipy.signal` [Quelle hinzufügen] ermittelt. Die Peaks sind in Tabelle 2 aufgelistet. An die Peaks wird die Funktion (14) angepasst, bei dieser Funktion

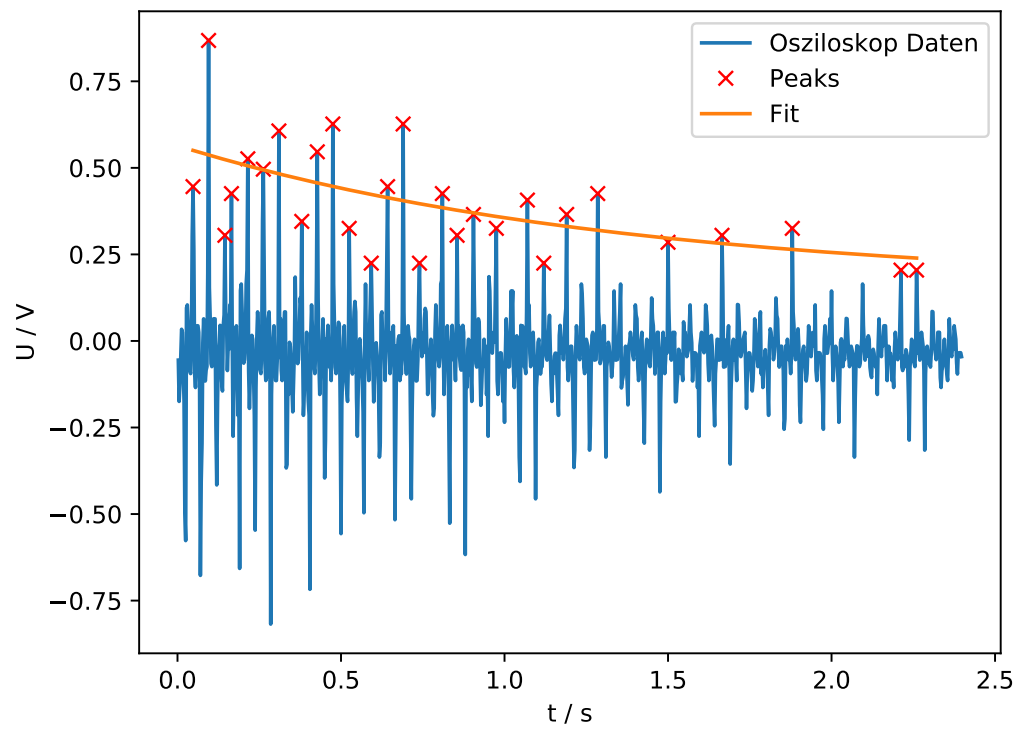


Abbildung 2: Peaks und Fit für die Bestimmung der Relaxationszeit T_2 .

Tabelle 2: Ermittelte Peaks für die Bestimmung des Fits.

t / s	U / V
0,0475	0,445 854
0,095	0,867 965
0,145	0,305 151
0,165	0,425 754
0,215	0,526 256
0,2625	0,496 106
0,31	0,606 658
0,38	0,345 352
0,4275	0,546 357
0,475	0,626 759
0,525	0,325 251
0,5925	0,224 749
0,6425	0,445 854
0,69	0,626 759
0,74	0,224 749
0,81	0,425 754
0,855	0,305 151
0,905	0,365 452
0,975	0,325 251
1,07	0,406 91
1,12	0,224 749
1,19	0,365 452
1,285	0,425 754
1,5	0,285 05
1,665	0,305 151
1,88	0,325 251
2,2125	0,204 648
2,26	0,204 648

wird allerdings T_1 mit T_2 ausgetauscht. Die Fitparameter sind

$$U_0 = (0,40 \pm 0,24) \text{ V}$$

$$U_1 = (0,16 \pm 0,27) \text{ V}$$

$$T_2 = (1,4 \pm 1,8) \text{ s.}$$

Mit der Carr-Purcell-Methode hätte die Relaxationszeit T_2 auch bestimmt werden können, wenn die Pulslänge für den 180° -Puls exakt eingestellt wäre. Da dies aber nicht der Fall ist, kommt es zu einem systematischen Fehler, dadurch würde die damit bestimmte Relaxationszeit fehlerhaft sein. Dieser Fehler hebt sich bei der vorherigen Meiboom-Gill-Methode durch die Phasenverschiebung weg. Das Bild mit dem T_2 bestimmt werden soll ist die Abbildung 3.

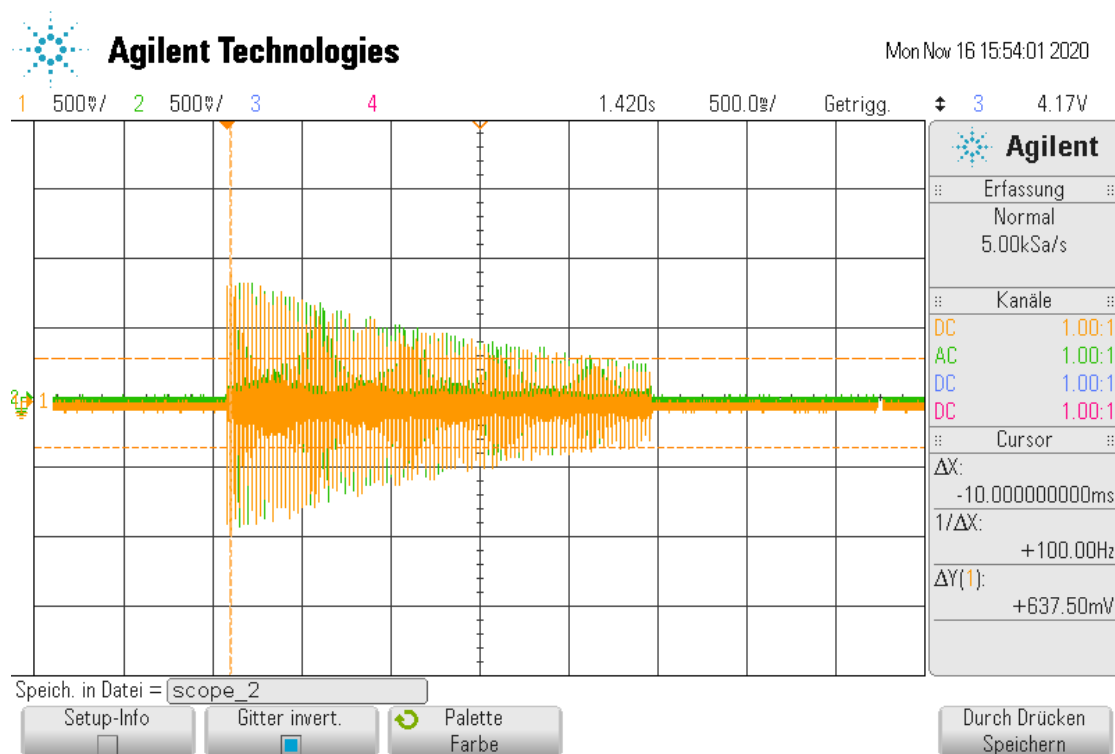


Abbildung 3: Bild des Oszilloskops für die Carr-Purcell-Methode.

4.4 Diffusionsmessung

Bei diesem Versuchsteil muss der z-Gradient umgepolt und maximiert werden. Die anderen Shim-Parameter bleiben unverändert. Um den Diffusionskoeffizienten zu messen wird der A-Puls auf 90° und der B-Puls auf 180° eingestellt. Die Anzahl der Pulswiederholungen von B ist $N = 1$. Die Periodendauer wird wieder auf $P = 3T_1 \approx 6,0 \text{ s}$ eingestellt. Es wird wieder die Spannungsamplitude in abhängigkeit des Pulsabstandes τ gemessen. Die

Tabelle 3: Messdaten für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten.

τ / s	U / V
0,0002	1,162 50
0,0010	1,193 75
0,0050	1,118 75
0,0100	0,706 25
0,0133	0,343 75
0,0140	0,287 50
0,0150	0,200 00
0,0160	0,168 75
0,0170	0,125 00
0,0180	0,087 50
0,0115	0,525 00
0,0060	1,006 25
0,0075	0,962 50
0,0085	0,887 50
0,0138	0,331 25
0,0122	0,412 50

gemessenen Daten sind in Tabelle 3 aufgelistet. An die Messdaten aus Tabelle 3 wird die Funktion

$$U(\tau) = U_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{\tau^3}{T_D}\right) + U_1 \quad (15)$$

angepasst. Hierbei ist T_2 keiner der Fitparameter, sondern es wird der vorher bestimmte Wert verwendet. Die Fitparameter sind

$$\begin{aligned} U_0 &= 51 \text{ V} \\ T_D &= -57\,341 \text{ s} \\ U_1 &= -49 \text{ V.} \end{aligned}$$

Da das Fitprogramm die Funktion schlecht optimieren konnte, können keine Unsicherheiten angegeben werden. Daher sind die daraus berechneten Werte auf fehlerhaft. Um den Fit und die Messdaten zu überprüfen wird die Funktionen

$$\ln(M(\tau)) - 2\frac{\tau}{T_2} \quad (16)$$

gegen τ^3 aufgetragen, dabei soll ein linearer Zusammenhang entstehen. Abgebildet ist das in Abbildung 4. Mit der Parameter T_D kann der Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Hierfür wird der zweite Exponent der Formel (6) nach D umgestellt. Um die Gradientenstärke G zu bestimmen, wird zunächst eine Fouriertransformation angewendet.

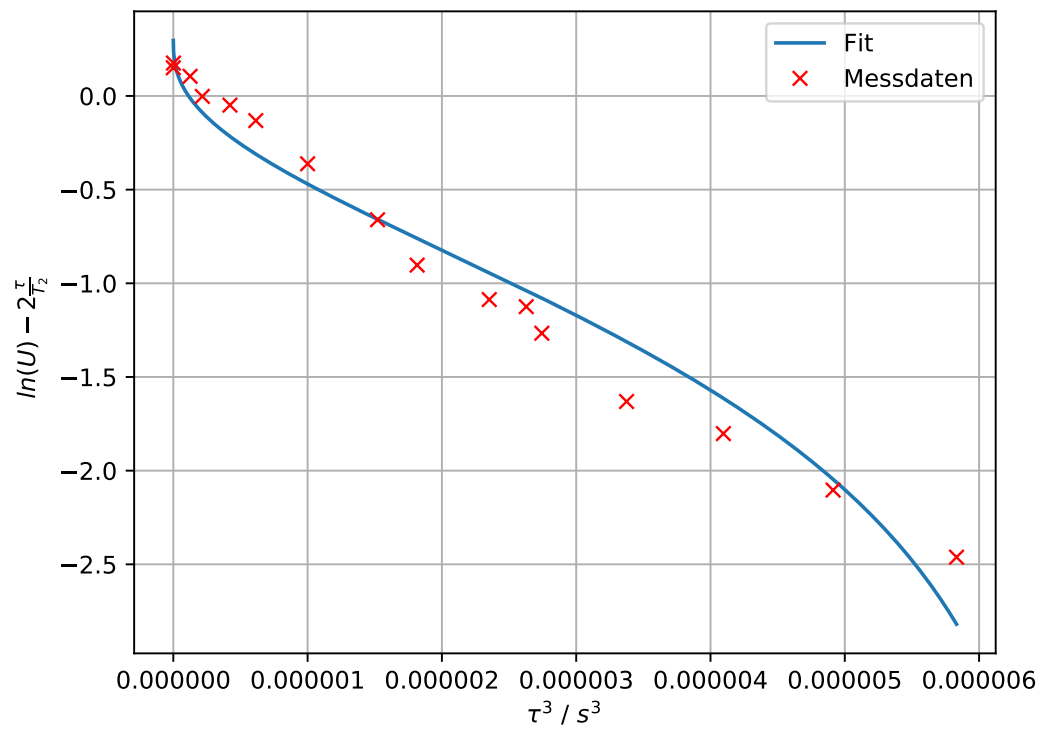


Abbildung 4: Plot zur Überprüfung der Messdaten um den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen.

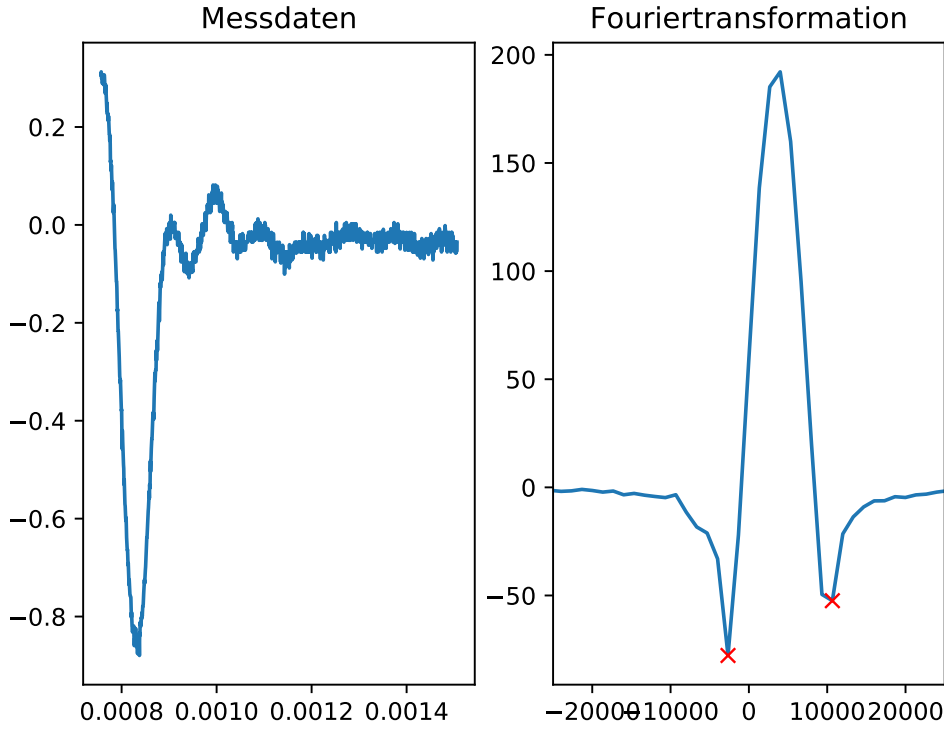


Abbildung 5: Der Echopuls und die Fouriertransformation.

Mit der Fouriertransformation kann der Wert $d_f = 13\,324\text{ Hz}$ bestimmt werden. Daraus kann die Gradientenstärke und damit der Diffusionskoeffizient bestimmt werden

$$G = \frac{2\pi d_f}{\gamma d} \Rightarrow D = -\frac{3}{2} \frac{1}{T_D \left(\frac{2\pi d_f}{d} \right)^2} = 6,6 \cdot 10^{-20} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}.$$

Der Wert $d = 4,4\text{ mm}$ kann an der Probe abgelesen werden. Mithilfe des Diffusionskoeffizienten und der Viskosität $\eta = 0,001\text{ Pa s}$ kann der Molekülradius bestimmt werden.

$$r = \frac{k_B T}{D 6 \pi \eta} = 2,97\text{ nm}$$

Dieses Ergebnis ist offensichtlich falsch. Der Radius der bestimmt wird, indem eine hexagonale dichte Kugelpackung angenommen wird, beträgt

$$r_{\text{hcp}} = \left(\frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 0,74}{\frac{4}{3}\pi\rho} \right) = 1,74 \cdot 10^{-10}\text{ m}.$$

Hierbei wird berücksichtigt, dass eine hexagonale dichte Kugelpackung 74% des Raumes ausfüllt.

5 Diskussion