

**VERSUCH NUMMER**

**TITEL**

AUTOR A

authorA@udo.edu

AUTOR B

authorB@udo.edu

Durchführung: DATUM

Abgabe: DATUM

TU Dortmund – Fakultät Physik

# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Zielsetzung</b>                                      | <b>3</b>  |
| <b>2</b> | <b>Theorie</b>  | <b>3</b>  |
| 2.1      | Magnetisierung einer Probe . . . . .                    | 3         |
| 2.2      | Hochfrequent-Einstrahlungsvorgänge . . . . .            | 4         |
| 2.3      | Der freie Induktionszerfall . . . . .                   | 5         |
| 2.4      | Das Spin-Echo-Verfahren . . . . .                       | 5         |
| 2.5      | Die Carr-Purcell und Meiboom-Gill Methode . . . . .     | 6         |
| 2.6      | Spinrelaxation einer flüssigen Probe . . . . .          | 7         |
| 2.7      | Bestimmung der Relaxationszeit $T_1$ . . . . .          | 8         |
| <b>3</b> | <b>Durchführung</b>                                     | <b>8</b>  |
| <b>4</b> | <b>Auswertung</b>                                       | <b>8</b>  |
| <b>5</b> | <b>Auswertung</b>                                       | <b>9</b>  |
| 5.1      | Justage der Apparatur . . . . .                         | 9         |
| 5.2      | Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit . . . . . | 9         |
| 5.3      | Bestimmung der transversalen Relaxationszeit . . . . .  | 10        |
| 5.3.1    | Meiboom-Gill-Methode . . . . .                          | 10        |
| 5.3.2    | Carr-Purcell-Methode . . . . .                          | 10        |
| 5.4      | Bestimmung der Halbwertsbreite . . . . .                | 11        |
| 5.5      | Bestimmung der Diffusionskonstante . . . . .            | 11        |
| 5.6      | Bestimmung der Viskosität . . . . .                     | 12        |
| 5.7      | Bestimmung des Molekülradius . . . . .                  | 12        |
| <b>6</b> | <b>Diskussion</b>                                       | <b>12</b> |

# 1 Zielsetzung

Ziel des Versuches ist die Bestimmung der Diffusionskonstante von Wasser. Diese wird mittels gepulster *Kernspinresonanz* (NMR) ermittelt, indem also der zeitliche Verlauf einer Magnetisierung der Probe unter Einstrahlung eines Hochfrequenzfeldes untersucht wird. Dabei treten Relaxationsprozesse auf, die unter Verwendung zweier Relaxationszeiten charakterisiert werden.

## 2 Theorie

### 2.1 Magnetisierung einer Probe

Im Folgenden wird die Magnetisierung einer Probe erläutert, die im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung steht. Anschließend wird auf die Larmor-Präzession näher eingegangen.

Beim Anlegen eines externen Magnetfelds  $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_B$  eines ansonsten feldfreien Raums spalten die Kernspinzustände der Probe in  $2S + 1$  Unterniveaus auf. Dabei zeige das Magnetfeld in  $z$ -Richtung und  $S$  bezeichne die Spinquantenzahl der Zustände, die mittels der Orientierungsquantenzahl  $m$  unterschieden werden. Im thermischen Gleichgewicht sind die Zustände nach der Maxwell-Boltzmann-Verteilung und damit ungleichmäßig besetzt. Aufgrund der Orientierung der einzelnen Spins ergibt sich daraus eine Kernspinpolarisation  $\langle S_z \rangle$ . Bei der Betrachtung von Protonen mit  $S = 1/2$  und der Abschätzung  $m\gamma B_0 \ll k_B T$  ergibt sich in linearer Näherung

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

Dabei bezeichnet  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis des Kernels,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur und  $\hbar$  das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum. Aufgrund der Verknüpfung der Kernspinpolarisationen der Kerne mit dem magnetischen Moment  $\vec{\mu}_S$  folgt aus der ungleichmäßigen Besetzung eine makroskopische Magnetisierung  $\vec{M}_0$ , deren Erwartungswert in Richtung des äußeren Feldes

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

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

Für die NMR-Spektroskopie ist interessant, wie sich die Magnetisierung  $\vec{M}$  der Probe nach einer Auslenkung aus der Gleichgewichtslage  $\vec{M}_0$  zeitlich entwickelt. Aufgrund der großen Anzahl von Einzelmomenten ( $N$  in Größenordnung  $10^{28}/\text{m}^3$ ) lässt sich diese Entwicklung klassisch behandeln. Auf die Magnetisierung der Probe wirkt im externen Magnetfeld ein Drehmoment  $\sim \vec{M} \times \vec{B}$ , welches zu einer Präzessionsbewegung der Magnetisierung um die Achse des Magnetfelds führt. Diese Präzession wird Larmor-Präzession und die zugehörige Kreisfrequenz

$$\omega_L = \gamma B_0 \tag{1}$$

wird Larmor-Frequenz genannt.

Neben der Präzession um das externe Magnetfeld treten Relaxationseffekte auf. Wird die Magnetisierung aus der Gleichgewichtslage  $\vec{M}_0$  entfernt, strebt sie nach dem Verschwinden der auslösenden Störung wieder zu dieser zurück. Diese Relaxationseffekte können durch zwei Zeitkonstanten  $T_1$  und  $T_2$  charakterisiert werden. Dabei bezeichnet die Zeitkonstante  $T_1$  die sogenannte longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit parallel zur Richtung des externen magnetischen Feldes. Sie charakterisiert die Zeit, in welcher Energie zwischen dem Kernspinsystem und Gitterschwingungen ausgetauscht wird. Auch bei flüssigen Proben wird diese Bezeichnung beibehalten. Die Größe  $T_2$  beschreibt die transversale oder Spin-Spin-Relaxationszeit senkrecht zur Richtung des externen magnetischen Feldes. Sie beschreibt die Abnahme der Magnetisierung senkrecht zu  $\vec{B}$  durch Wechselwirkungen der Spins mit ihren nächsten Nachbarn.

Werden die Relaxationseffekte und Präzession zusammengefasst, ergeben sich die sogenannten Blochschen Gleichungen

$$\begin{aligned}\frac{dM_z}{dt} &= \frac{M_0 - M_z}{T_1} \\ \frac{dM_x}{dt} &= \gamma B_0 M_y - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma B_0 M_x - \frac{M_y}{T_2},\end{aligned}\tag{2}$$

welche die zeitliche Entwicklung der Probenmagnetisierung beschreiben.

## 2.2 Hochfrequent-Einstrahlungsvorgänge

Als Auslenkung der Probenmagnetisierung aus ihrer Gleichgewichtslage wird ein Hochfrequenzfeld  $\vec{B}_{\text{HF}}$  senkrecht zu  $\vec{e}_B$  verwendet. Es kann als Überlagerung zweier zirkular polarisierten Felder der Frequenzen  $+\omega$  und  $-\omega$  aufgefasst werden. Liegt  $+\omega$  in der Nähe der Larmor-Frequenz  $\omega_L$ , lässt sich das Feld zu  $-\omega$  vernachlässigen. Das Hochfrequenzfeld lässt sich somit durch

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

darstellen. Zur Lösung der Differentialgleichungen (2) wird 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 (o.B.d.A. in  $x'$ -Richtung), jedoch sind die Einheitsvektoren zeitabhängig, sodass die Differentialgleichung zur Präzession die Gestalt

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

mit einem eingeführten effektivem Magnetfeld

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

hat. Dies entspricht einer Präzession von  $\vec{M}$  um  $\vec{B}_{\text{eff}}$ , was eine Änderung der  $z$ -Komponente von  $\vec{M}$  bedeutet. Für  $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_1$  präzediert die Magnetisierung um  $\vec{B}_1$  mit  $\angle(\vec{M}, \vec{B}_1) = 90^\circ$ . Wird das Hochfrequenzfeld für die Zeit

$$\Delta t_{90} = \frac{\pi}{2\gamma B_1} \quad (\text{mit } \Delta t_{90} \ll T_1, T_2) \quad (3)$$

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. Im Folgenden werden verschiedene Methoden beschrieben, um die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  mit einer Kombination der eben erläuterten Pulsen zu bestimmen.

### 2.3 Der freie Induktionszerfall

Wird die Magnetisierung der Probe wie im vorherigen Abschnitt beschrieben um  $90^\circ$  aus der  $\vec{B}_0$ -Richtung gedreht, präzediert sie in der Ebene senkrecht zu  $\vec{B}_0$  und relaxiert im Laufe der Zeit wieder in ihren Gleichgewichtszustand zurück. Dieser Vorgang wird *freier Induktionszerfall* (FID) genannt.

Die Relaxation bzw. der Zerfall dieser transversalen Magnetisierung hat zwei Ursachen, welche beide eine Variation des statischen Feldes  $\vec{B}_0$  innerhalb der Probe bewirken. Zum einen ist bei einer realen Apparatur ein erzeugtes statisches Magnetfeld zwangsweise inhomogen. Zum anderen wirken weitere Felder auf die einzelnen Kernspins, die z.B. aus den Dipolfeldern der nächsten Nachbarn resultieren oder von den Spins der Elektronenhülle resultieren. Aufgrund dieser Verteilung des statischen Magnetfeldes  $\vec{B}_0$  existiert eine Verteilung der Larmorfrequenzen (1). Dies führt zu einer Dephasierung der Spins untereinander und infolge dessen zu einem Zerfall der transversalen Magnetisierung. Unter Verwendung der Relaxationszeit  $T_2^*$  nach

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{\Delta B}}$$

lässt sich der Zerfall charakterisieren. Dabei entspricht  $T_2$  der in Abschnitt 2.1 beschriebenen transversalen Relaxationszeit und  $T_{\Delta B}$  einer Relaxationszeit aufgrund lokaler Inhomogenitäten des statischen Magnetfeldes der Größenordnung  $(\gamma d G)^{-1}$  (mit Probendurchmesser  $d$  und Feldgradient  $G$ ). Somit lässt sich  $T_2$  aus dem FID bestimmen, solange  $T_2 \ll T_{\Delta B}$  gilt.

### 2.4 Das Spin-Echo-Verfahren

Die im vorherigen Abschnitt beschriebene Inhomogenität des Magnetfeldes kann mit Hilfe des *Spin-Echo-Verfahrens* (SEV) als Störeffekt korrigiert werden. Es zeige  $\vec{B}_0$  o.B.d.A. in  $z$ -Richtung. Dann drehe ein hochfrequenter  $90^\circ$ -Puls die Magnetisierung in die  $\vec{y}'$ -Richtung des rotierenden Koordinatensystems wie in Abbildung ?? a) dargestellt. Wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben dephasieren die einzelnen Spins aufgrund der Inhomogenität des statischen Magnetfeldes. Im rotierenden Koordinatensystem rotieren die Spins mit größerer Larmorfrequenz als das System im Uhrzeigersinn und die Spins mit kleinerer Larmorfrequenz in die andere Richtung. Dies ist durch zwei

Zeiger in Abbildung ?? b) angedeutet. Nach der Zeit  $T_{\Delta B}$  ist praktisch keine transversale Magnetisierung messbar. Aus diesem Grund wird nach einer einstellbaren Zeit  $\tau$  ein  $180^\circ$ -Puls auf die Probe gegeben, welcher die Spins wieder in die  $\vec{x}'\vec{y}'$ -Ebene dreht, wie in Abbildung ?? c) dargestellt. Aufgrund dieser Drehung laufen die Spins nun in der selben Geschwindigkeit aufeinander zu, mit der sie zuvor dephasiert sind. So lässt sich nach der Zeit  $2\tau$  eine transversale Magnetisierung in die entgegengesetzte Richtung messen (siehe Abbildung ?? d)). Dieses Echo wird Hahn-Echo genannt. In Abbildung ?? ist der gesamte erwartete Signalverlauf dargestellt. Da die transversale Magnetisierung wie in Abschnitt 2.1 beschrieben mit der Relaxationszeit  $T_2$  zerfällt, hat das Spin-Echo nicht die selbe Höhe wie der Eingangspuls bei  $t = 0$  s. Beschrieben wird dieser irreversible Zerfall durch

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}$$

mit den Anfangsbedingungen

$$M_x = M_z = 0 \quad \text{und} \quad M_y = M_0.$$

Diese Bedingung sind durch den Beginn des Zerfalls unmittelbar nach dem  $90^\circ$ -Puls motiviert und führen auf den Zusammenhang

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

nach welchem sich aus der Höhe des Spin-Echos in Abhängigkeit der Zeit  $\tau$  die Relaxationszeit  $T_2$  bestimmen lässt.

## 2.5 Die Carr-Purcell und Meiboom-Gill Methode

Die *Carr-Purcell-Methode* (CPM) verwendet nach einem  $90^\circ$ -Puls eine Reihe von  $180^\circ$ -Pulsen im Abstand  $2\tau$ , die jeweils zu einer nachfolgenden Fokussierung der transversalen Magnetisierung führen. Ein schematischer Signalverlauf ist in Abbildung ?? dargestellt. Diese Methode hat im Vergleich zum einfachen Spin-Echo (Abschnitt 2.4) den Vorteil, dass mehrere Echos pro Messung vermessen werden können. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben sinkt die Amplitude dieser Echos im Laufe der Zeit aufgrund von Relaxationsprozessen. Eine Schwierigkeit dieser Methode ist die exakte Einstellung der  $180^\circ$ -Pulse. Ist diese nicht gegeben, werden die einzelnen Spins nicht genau in die  $\vec{x}'\vec{y}'$ -Ebene gedreht und die gemessene Magnetisierung der  $\vec{x}'\vec{y}'$ -Ebene ist zu klein (und damit auch das erhaltene  $T_2$ ), da der Fehler akkumuliert wird.

Diese Problematik wird in der *Meiboom-Gill-Methode* (MGM) umgangen. Wie bei der CPM folgen auf einen  $90^\circ$ -Puls mehrere  $180^\circ$ -Pulse. Hier wird jedoch die Schwingung in den  $180^\circ$ -Pulsen um  $90^\circ$  gegen die  $90^\circ$ -Pulse phasenverschoben. Folglich werden die einzelnen Spins nicht um die  $\vec{x}'$ -Achse, sondern um die  $\vec{y}'$ -Achse gedreht, da  $\vec{B}_1$  nun in die  $\vec{y}'$ -Achse zeigt. Sind die  $180^\circ$ -Pulse nun nicht exakt eingestellt, wird der Fehler  $\delta$  durch den darauf folgenden Puls wieder ausgeglichen. In Abbildung ?? ist dieser Ausgleichprozess schematisch dargestellt. Abbildung ?? a) zeigt zwei exemplarische Spins,

die nach dem ersten  $180^\circ$ -Puls nicht exakt in die  $\vec{x}'\vec{y}'$ -Ebene gedreht wurden. Somit ist gemessene transversale Magnetisierung nach Abbildung ?? b) zu klein. Werden die Spins in Abbildung ?? c) bei einem zweiten  $180^\circ$ -Puls wiederum gedreht, so gleicht sich der Fehler wieder aus und die Refokussierung liegt wieder in der  $\vec{x}'\vec{y}'$ -Ebene. Folglich besitzen anders als bei der CPM alle Echos das selbe Vorzeichen.

## 2.6 Spinrelaxation einer flüssigen Probe

In einer flüssigen Probe bewegen sich die Spins aufgrund der Brownschen Molekularbewegung. Dies hat zur Folge, dass das von den Spins wahrgenommene Magnetfeld zeitlich veränderlich ist und Gleichung (4) nicht mehr anwendbar ist. Bei einer festen Probe tritt zwar auch Diffusion auf, jedoch in deutlich kleinerer Größenordnung, die vernachlässigbar ist. Eine adequate Beschreibung ist nur durch Ergänzung eines zusätzlichen Diffusionsterms zu den Blochschen Gleichungen möglich. Die Diffusionsstromdichte  $\vec{j}$  (Anzahl Teilchen, die pro Zeiteinheit eine Flächeneinheit durchqueren) ist gegeben durch

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

mit der Diffusionskonstante  $D$ , der Teilchenzahl  $N$  und dem Volumen  $V$ . Mit jedem Teilchen, das das betrachtete Volumenelement verlässt und hinein kommt, ändert sich die Magnetisierung. Unter Verwendung des Gaußschen Integralsatzes lässt sich zeigen, dass

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D \Delta M$$

gilt, wenn die Diffusionskonstante ortsunabhängig ist. In Verbindung mit den Blochschen Gleichungen gilt dann

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

für die Zeitentwicklung der Magnetisierung. Für das gesamte Volumen der Probe wird

$$B_z = B_0 + Gz$$

angesetzt, mit dem Feldgradienten des externen Magnetfelds  $G$ . Dieser Feldgradient sei innerhalb der Probe konstant. Unter diesen Annahmen 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 in Abschnitt 2.5 eingeführte Zeit zwischen dem  $90^\circ$ - und dem  $180^\circ$ -Puls. Aufgrund der Diffusion ergibt

sich also ein zweiter exponentieller Faktor, der zum Zerfall der Magnetisierung beiträgt. Die CPM und die MGM aus Abschnitt 2.5 können weiterhin angewandt werden, wenn  $T_D$  groß gegen  $T_2$  ist. Des Weiteren gilt bei Betrachtung der Signalhöhe des ersten Spin-Echos

$$M_y(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{1}{12}D\gamma^2 G^2 t^3\right) \quad (5)$$

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

## 2.7 Bestimmung der Relaxationszeit $T_1$

Die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  kann auf eine ähnliche Weise wie die transversale Relaxationszeit bestimmt werden. Ein  $180^\circ$ -Puls dreht alle Spins aus der  $\vec{z}$ -Richtung in die negative  $\vec{z}$ -Richtung. Im zeitlichen Verlauf relaxieren die Spins zurück in die  $\vec{z}$ -Richtung (Gleichgewichtslage). Nach der Zeit  $\tau$  dreht ein  $90^\circ$ -Puls die verbliebene Magnetisierung der  $-\vec{z}$ -Richtung in die  $\vec{x}'\vec{y}'$ -Ebene. Dort präzedieren die einzelnen Spin und induzieren damit eine Spannung, die proportional zur Magnetisierung ist. Aus den Blochschen Gleichung ergibt sich mit den Anfangsbedingungen

$$M_x(0) = M_y(0) = 0 \quad \text{und} \quad M_z(0) = -M_0$$

für die Magnetisierung in  $\vec{z}$ -Richtung

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - 2 \exp\left[-\frac{\tau}{T_1}\right]\right) \quad (6)$$

durch Integration. Wird  $M_z$  für verschiedene Zeiten  $\tau$  gemessen, lässt sich aus diesem Zusammenhang  $T_1$  bestimmen.

## 3 Durchführung

## 4 Auswertung



## 5 Auswertung

### 5.1 Justage der Apparatur

Um ein möglichst homogenes Magnetfeld zu erzeugen, wurden zunächst die Shim-Parameter optimiert. Die somit eingestellten Parameter sind:

$$\begin{aligned}x &= -1,77 \\y &= -4,94 \\z &= 3,44 \\z^2 &= 3,15\end{aligned}$$

Neben den Shim-Parametern wurden die Larmor-Frequenz  $\omega_L$ , die Pulslänge  $\Delta t_{90}$  und die Referenzphase  $\phi$  eingestellt auf:

$$\begin{aligned}\omega_L &= 21,711\,98\,\text{MHz} \\ \Delta t_{90} &= 4,40\,\text{s} \\ \phi &= 60^\circ\end{aligned}$$

Diese Parameter wurden bei den einzelnen Versuchsteilen nachgeprüft und verändert. Die nachjustierten Parameter sind jeweils angegeben.

### 5.2 Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit

Zur Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit  $T_1$  wurde die in der Spule induzierte Spannung und der Pulsabstand  $\tau$  zwischen  $180^\circ$ - und  $90^\circ$ -Puls gemessen. Die aufgenommenen Daten sind in Tabelle ?? aufgeführt.

Als Regression ist eine Formel der Form

$$U(t) = U_0 \cdot \left(1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}}\right) + U_1$$

verwendet worden. Da die Werte eine Asymmetrie aufweisen und somit nicht von  $-U_0$  bis  $U_0$  gehen, muss der Parameter  $U_1$  hinzugefügt werden. Aus der Regression folgen die Parameter

$$\begin{aligned}U_0 &= -(622 \pm 3)\,\text{mV} \\ T_1 &= (2037 \pm 29)\,\text{ms}\end{aligned}$$

In Abbildung ?? sind Messwerte, sowie die Regression graphisch dargestellt.

### 5.3 Bestimmung der transversalen Relaxationszeit

Bei Bestimmung der transversalen Relaxationszeit  $T_2$  werden zwei Methoden betrachtet. Zuvor wurden die Shim-Parameter neu angepasst. Nun betragen die Werte:

$$\begin{aligned}x &= -1,44 \\y &= -4,95 \\z &= +3,43 \\z^2 &= +3,06\end{aligned}$$

Zudem beträgt die Larmor-Frequenz  $\omega_L = 21,711\,79$  MHz, während die Referenzphase und die  $90^\circ$ -Pullslänge auf

$$\begin{aligned}\phi &= 60^\circ \\ \Delta t_{90} &= 4,40\text{ s}\end{aligned}$$

eingestellt wurden. Im Weiteren werden die Meiboom-Gill-Methode, sowie die Carr-Purcell-Methode einzeln betrachtet.

#### 5.3.1 Meiboom-Gill-Methode

Bei der Meiboom-Gill-Methode wurde eine Periodendauer von 10 s verwendet, da so keine Effekte der longitudinalen Relaxationszeit  $T_1$  die Messung beeinflussen kann. In Abbildung ?? ist die Sequenz der Messung aufgeführt. Um die transversale Relaxationszeit  $T_2$  zu berechnen werden die Minima mit der Funktion `find_peaks` des Pythonpakets `scipy.signal` bestimmt und sind in Tabelle ?? aufgelistet. Eine Regression ist mit einer Formel der Form

$$U(t) = U_0 \cdot e^{-\frac{t}{T_2}}$$

mit  $t = 2\tau$  durchgeführt worden. Die daraus erhaltenen Parameter sind

$$\begin{aligned}U_0 &= -(588 \pm 3)\text{ mV} \\ T_2 &= (1,657 \pm 0,017)\text{ s}.\end{aligned}$$

Regression und ermittelte Extrema der induzierten Spannung in Abhängigkeit des Zeitabstands der Pulse ist in Abbildung ?? dargestellt.

#### 5.3.2 Carr-Purcell-Methode

Für die Aufnahme der Carr-Purcell-Methode wurden die Shim-Parameter auf die folgenden Werte eingestellt:

$$\begin{aligned}x &= -0,84 \\y &= -4,92 \\z &= +3,72 \\z^2 &= +2,84\end{aligned}$$

Zudem wurde die Lamor-Frequenz auf  $\omega_L = 21,712\,23$  MHz verwendet. Die aufgenommene Sequenz ist in Abbildung ?? dargestellt. Des Weiteren ist in Abbildung ?? die Pulssequenz für einen deutlich größeres Zeitintervall dargestellt. Eine quantitative Auswertung des Pulshöhen in Abbildung ?? wäre möglich, jedoch nicht sinnvoll. Wie im Theorieabschnitt 2.5 dargelegt tritt hier bei nicht exakt eingestellter Länge des  $180^\circ$ -Pulses eine systematische Abweichung auf, weil die Magnetisierung nicht exakt um  $180^\circ$  gedreht wurde. Aufgrund dessen ist die ermittelte Magnetisierung in der  $\vec{x}'\vec{y}'$ -Ebene geringer, als sie eigentlich wäre. Die Ungenauigkeit der Einstellung des  $180^\circ$ -Pulses ist klar in Abbildung ?? zu erkennen. Für einen größeren Zeitraum addieren sich die Zeitabweichungen des  $180^\circ$ -Pulses zum perfekten Wert immer weiter auf, bis die Magnetisierung wieder in die Ebene gedreht wird. Dieser Effekt erzeugt die in der Abbildung erkennbare Oszillation der Maxima der Pulssequenz.

## 5.4 Bestimmung der Halbwertsbreite

Zur Bestimmung der Halbwertsbreite  $t_{1/2}$  eines Spin-Echos wird das Maximum des Spin Echos bestimmt. Bei halber Höhe des Maximums wird die Differenz der entsprechenden  $\tau$  Werte berechnet. Graphisch ist die durch die Messung bestimmte Halbwertsbreite in Abbildung ?? durch die rote gestrichelte Linie gekennzeichnet. Zur Referenz ist in ?? das zugehörige Bild der Sequenz am Oszilloskop zu sehen. Dabei beträgt der Wert für die Halbwertsbreite

$$t_{1/2} = 8,55 \cdot 10^{-5} \text{ s}$$

## 5.5 Bestimmung der Diffusionskonstante

Die Diffusionskonstante wurde mittels Spin-Echo-Verfahren bestimmt. Dabei wurde ein maximaler Gradient des Magnetfeldes in  $z$ -Richtung eingestellt. Dieser beträgt  $z = -9,00$ . Durch diese Anpassung wird ein möglichst inhomogenes Magnetfeld erzeugt und somit ein Diffusionseffekt messbar. Um die Diffusionskonstante  $D$  berechnen zu können, muss zunächst der Faktor  $G$  berechnet werden. Dazu wird  $G$  mittels der Formel

$$G = \frac{4 \cdot 2.2}{d\gamma t_{\frac{1}{2}}}$$

mit  $d = 4,4 \text{ mm}$  zu

$$G = 0,0874 \frac{\text{T}}{\text{m}}$$

berechnet. Dazu wird der erste Echo-Puls bei  $t = 2\tau$  für verschiedene Pulslängen verwendet. Die Regression wird mit Hilfe einer Funktion der Form von Gleichung (5) durchgeführt. Verwendet wurden die Messdaten aus Tabelle ?. Grapisch dargestellt ist in Abbildung ?? das erste Echo in Abhängigkeit der Pulsabstände und die Regression zur Bestimmung der Diffusionskonstante. Als Fitparameter ergeben sich:

$$U_0 = (628 \pm 6) \text{ mV}$$

$$D = (1,74 \pm 0,05) \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

## 5.6 Bestimmung der Viskosität

Die Viskosität wird durch die Funktion

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

berechnet. Es wurden die Werte  $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$  und  $\alpha = 1,2024 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}^2$  verwendet. Mit Hilfe der gegebenen Werte aus Tabelle ?? ist durch eine lineare Regression ein Wert von

$$\delta = 0,48 \text{ s}$$

berechnet worden. Wird dieser Wert mit dem gemessenen Zeitintervall  $t = 930 \text{ s}$  in die Formel für die Viskosität eingesetzt, so ergibt sich ein Wert von

$$\eta = 9,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kg}}{\text{m s}}.$$

## 5.7 Bestimmung des Molekülradius

Der Molekülradius  $r$  wird durch die Stockesschen Formel

$$r = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}$$

mit der Boltzmann-Konstante  $k_B$ , der Viskosität bei Raumtemperatur  $T = 25^\circ$  und der zuvor berechneten Diffusionskonstante  $D$ . Daraus ergibt sich ein Wert von

$$r = 1,33 \text{ \AA}$$

Um diesen Wert einordnen zu können, wird zum Vergleich ein Referenzwert berechnet. Dazu wird zum einen die Annahmen verwendet, dass die Moleküle in einer hexagonal dichten Kugelpackung (hcp) befinden. Dabei beträgt die Raumfüllung 74 %. Mit der daraus resultierenden Molekülmasse von Wasser  $m_{H_2O} = 28,89 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  und der Dichte von  $\rho = 997,04 \text{ kg/m}^3$  [hcp] ergibt sich der Molekülradius

$$r_{\text{hcp}} = \left( \frac{m_{H_2O} \cdot 0,74}{\frac{4}{3}\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} = 1,71 \text{ \AA}.$$

Als zweite Annahme wird ein van-der-Waals Gas am kritischen Punkt angenommen, daraus ergibt sich

$$r_{\text{VdW}} = \left( \frac{3kT_k}{128\pi P_k} \right)^{\frac{1}{3}} = 1,44 \text{ \AA}.$$

Dabei ist  $T_k = 647,05 \text{ K}$  und  $P_k = 22,04 \cdot 10^6 \text{ Pa}$  [VdW].

## 6 Diskussion