

**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 . . . . .	3
2.2	Hochfrequenzfeld . . . . .	3
2.3	Spin-Echo, Carr-Purcell und Meiboom-Gill Methode . . . . .	4
2.4	Spinrelaxation einer Flüssigkeit . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Durchführung</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Durchführung</b>	<b>6</b>
4.1	Versuchsaufbau . . . . .	6
4.2	Messung von $T_1$ . . . . .	6
4.3	Messung von $T_2$ . . . . .	7
4.4	Messung der Diffusionskonstanten . . . . .	7
4.5	Messung der Viskosität . . . . .	7
<b>5</b>	<b>Auswertung</b>	<b>8</b>
5.1	Justage der Apparatur . . . . .	8
5.2	Bestimmung der Relaxationszeit $T_1$ . . . . .	8
5.3	Bestimmung der Relaxationszeit $T_2$ . . . . .	11
5.4	Diffusionsmessung . . . . .	13
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>14</b>

# 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  $\omega$  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  $90^\circ$ -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  $180^\circ$ -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  $2\tau$ . 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  $180^\circ$ -Pulse hintereinander mit Abstand  $2\tau$  gesendet, sodass eine Fokussierung der transversalen Magnetisierung erzeugt wird. Ist die Einstellung der  $180^\circ$ -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  $180^\circ$ -Pulse gegen die initialen  $90^\circ$ -Pulse um  $90^\circ$  phasenverschoben aussendet. Das führt zu einer Drehung der Spins um die  $y$ -Achse anstelle der  $x$ -Achse, sodass Fehler aufgrund von ungenauen  $180^\circ$ -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  $180^\circ$ -Puls (Spinrichtung:  $\vec{z} \rightarrow -\vec{z}$ ) und nach  $\tau$  ein  $90^\circ$ -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**

## 4 Durchführung

### 4.1 Versuchsaufbau

In Abbildung ?? ist das Prinzip des verwendeten Versuchsaufbaus dargestellt. Die Probe befindet sich innerhalb einer Spule, die wiederum senkrecht zu einem Elektromagneten ausgerichtet ist. Der Elektromagnet bewirkt ein konstantes und möglichst homogenes Magnetfeld  $\vec{B}_0$ , während innerhalb der Spule mittels hochfrequenter Ströme ein weiteres Magnetfeld  $\vec{B}_1$  hinzu geschaltet werden kann. Ein Sender speist diesen hochfrequenten Strom in die Spule und ein Empfänger misst das Induktionssignal aufgrund der Präzession der Magnetisierung in der  $\vec{x}\vec{y}$ -Ebene.

Als Versuchsaufbau wurde eine Teachspin-Apparatur wie in Abbildung ?? dargestellt verwendet, dessen NMR-Spektrometer bereits richtig verkabelt ist. Vor Beginn der Messung müssen nachfolgend beschriebene Parameter einjustiert werden. Für diese Justage wird eine Wasserprobe verwendet, die paramagnetische Zentren zur Verkürzung der Relaxationszeiten enthält (Kupfersulfat,  $\text{CuSO}_4$ ). Somit verkürzt sich die Wartezeit, bis die Magnetisierung nach Abschalten von  $\vec{B}_1$  wieder in Gleichgewichtslage ist.

Als Vorbereitung auf die Messungen werden zunächst die Gradientenspulen (Shim-Parameter) auf die Werte

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

eingestellt. Der A-Puls wird auf 2 s, die Frequenz des Senders auf 21,7 MHz und die Wiederholzeit auf 0,5 s eingestellt. Nun wird zunächst die Resonanzfrequenz gesucht und der auf dem Oszilloskop angezeigte FID optimiert. Ist die Frequenz des Senders nicht auf die Resonanzfrequenz (Larmorfrequenz von Wasser) eingestellt, zeigen sich Oszillationen im Signalbild. Dies kann damit verstanden werden, dass das rotierende Koordinatensystem nicht genau auf die Larmorfrequenz eingestellt wurde und somit das Magnetfeld  $\vec{B}_1$  nicht statisch ist. Die Shim-Parameter bezeichnen die Einstellung zwischen den Gradientenspulen des Magneten, die so eingestellt werden, dass das Magnetfeld möglichst homogen ist. Im Signal des Oszilloskops spiegelt sich die Homogenität des Magnetfelds durch einen FID mit langer Zerfallsdauer wieder. Der A-Puls wird so eingestellt, dass er einen 90°-Puls darstellt. Schließlich muss die Wiederholzeit P mindestens  $2\tau$  betragen, um die Antwort des Systems abzuwarten.

Für die eigentlichen Messungen wird nun die Wasserprobe mit den paramagnetischen Zentren gegen eine Probe ohne Zentren ausgetauscht. Im Anschluss müssen die oben einjustierten Parameter nicht neu justiert werden. Die Paramagnetischen Zentren oder auch andere Verunreinigungen haben ein anderes gyromagnetisches Verhältnis als das betrachtete Wasser, sodass die Senderfrequenz nicht resonant auf diese Materialien eingestellt sind.

### 4.2 Messung von $T_1$

Die Pulslänge B wird auf die justierte Zeit des 90°-Pulses eingestellt und die Pulslänge A auf die doppelte Zeitspanne. Hinter dem 180°-Puls darf kein merklicher FID auftreten.

Vermessen wird die Höhe des am  $90^\circ$ -Pulses auftretenden Signals in Abhängigkeit vom Pulsabstand  $\tau$  mit Hilfe des Oszilloskops.

### 4.3 Messung von $T_2$

Die Pulslängen A und B der vorherigen Messung werden vertauscht und die Anzahl an  $180^\circ$ -Pulsen sinnvoll eingestellt. Zunächst wird das in Abbildung ?? dargestellte Bild des Signalverlaufs am Oszilloskop reproduziert und als Foto gespeichert. Durch Umlegen des Schalters MG kann im Anschluss auf die MGM gewechselt werden. Hier ist die zeitliche Abnahme der Echoamplituden deutlich geringer und es werden so viele Wiederholungen eingestellt, dass die Signalamplitude auf ein Drittel der ursprünglichen Amplitude abfällt. Das erhaltene Oszilloskopbild wird als Bild und als Ascii-Datei auf einem USB-Stick gespeichert. Nach Abschnitt ?? muss  $T_2$  klein gegen  $T_D$  sein. Dies ist erfüllt, wenn bei Variation von  $\tau$  keine Veränderung im Abklingverhalten der Spin-Echoamplitude erkennbar ist.

### 4.4 Messung der Diffusionskonstanten

Die Echoamplitude wird in Abhängigkeit der Zeit  $\tau$  vermessen. Leider ist der Feldgradient  $G$  nicht bekannt, sodass ein künstlicher Gradient in die  $\vec{z}$ -Richtung eingebaut wird. Dazu werden die Gradientenspulen maximal weit von der justierten Einstellung für ein homogenes Magnetfeld verstellt. Der nun erhaltene Gradient lässt sich aus der Halbwertsbreite  $t_{1/2}$  bestimmen, die mit Hilfe des Oszilloskops bestimmt werden kann.

### 4.5 Messung der Viskosität

Mit Hilfe eines Ubbelohde-Viskosimeters wird die Viskosität von Wasser bestimmt. Aus der Durchflusszeit  $t$  des Wassers durch eine Kapillare kann die Viskosität nach

$$\eta(T) = \rho \alpha (t - \delta) \quad (8)$$

bestimmt werden. Dabei symbolisiert  $\rho$  die Dichte von Wasser,  $\alpha = 1,024 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}^2$  eine Eichkonstante der Apparatur und  $\delta$  eine weitere Apparaturbedingte Korrektur. In Tabelle 1 ist  $\delta$  für verschiedene Werte von  $t$  angegeben.

**Tabelle 1:** Apparative Korrektur in Abhängigkeit von der Durchflusszeit.

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

## 5 Auswertung

### 5.1 Justage der Apparatur

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

$$x = -1,0$$

$$y = -5,0$$

$$z = 3,7$$

$$z^2 = -2,4$$

eingestellt. Die Larmor-Frequenz wird auf  $\omega_L = 21,715\,85\,\text{MHz}$  eingestellt. Die Pulslänge für einen  $90^\circ$  Puls wird als  $t_{90} = 2,7\,\text{s}$  bestimmt. Für den  $180^\circ$  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  $22,2^\circ\text{C}$ .

### 5.2 Bestimmung der Relaxationszeit $T_1$

Für die Bestimmung der Relaxationszeit wird die Spannung in abhängigkeit des Pulsabstandes  $\tau$  gemessen. Die gemessenen Daten sind in Tabelle 2 aufgelistet. An die Daten aus Tabelle 2 wird die Funktion

$$U(\tau) = U_0 \exp - \frac{\tau}{-T_1} + U_1 \quad (9)$$

angepasst. Die Fitparameter sind

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

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

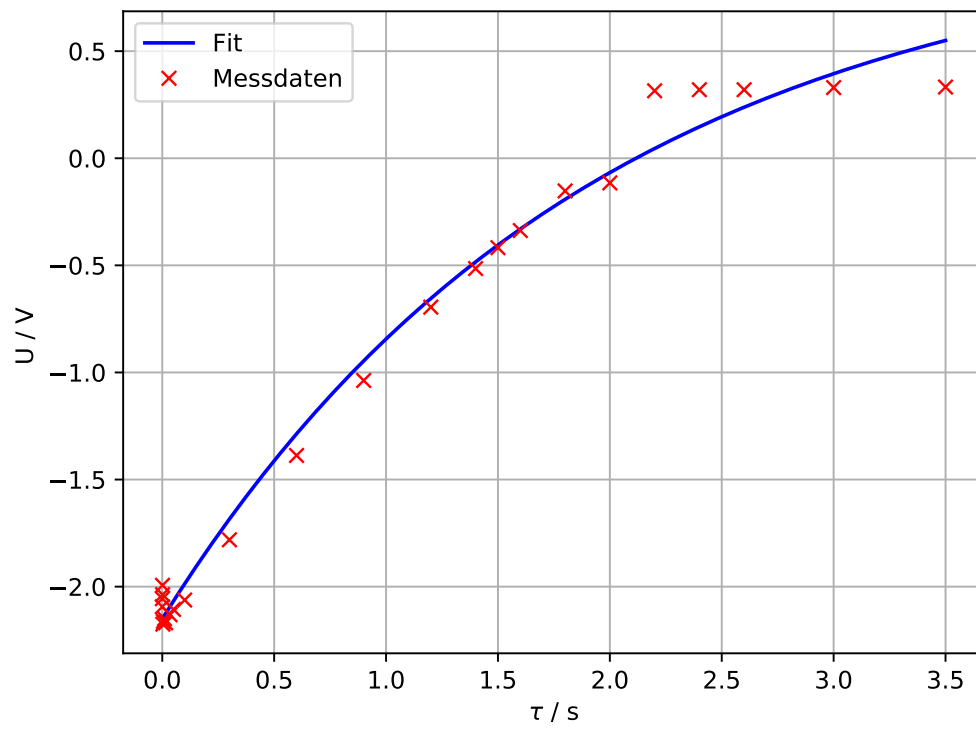
$$T_1 = (1,92 \pm 0,24) \text{ s.}$$

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



**Tabelle 2:** Messdaten für die Bestimmung der Relaxationszeit  $T_1$ .

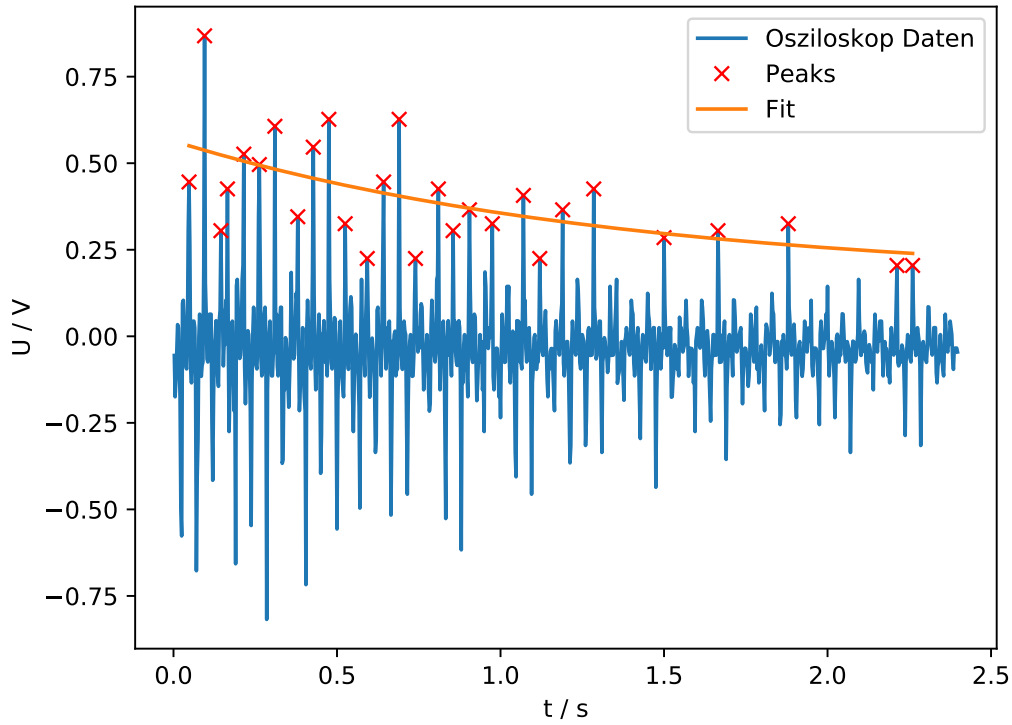
$\tau / \text{s}$	U / V
0,0002	2,093 75
0,0005	2,056 25
0,0010	1,993 75
0,0015	2,037 50
0,0025	2,175 00
0,0050	2,162 50
0,0100	2,150 00
0,0150	2,168 75
0,0350	2,131 25
0,0500	2,106 25
0,1000	2,062 50
0,3000	1,781 25
0,6000	1,387 50
0,9000	1,037 50
1,5000	0,417 50
1,2000	0,695 00
1,4000	0,515 00
1,6000	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



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

### 5.3 Bestimmung der Relaxationszeit $T_2$

In diesem Versuchsteil wird der A-Puls auf  $90^\circ$  und der B-Puls auf 180 degree 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`



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

aus der Bibliothek `scipy.signal` [Quelle hinzufügen] ermittelt. Die Peaks sind in Tabelle 3 aufgelistet. An die Peaks wird die Funktion (9) angepasst, bei dieser Funktion wird allerdings  $T_1$  mit  $T_2$  ausgetauscht. Die Fitparameter sind

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

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

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

**Tabelle 3:** Ermittelte Peaks für die Bestimmung des Fits.

$t / \text{s}$	$U / \text{V}$
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

Mit der Carr-Purcell-Methode hätte die Relaxationszeit  $T_2$  auch bestimmt werden können, wenn die Pulslänge für den  $180^\circ$ -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.

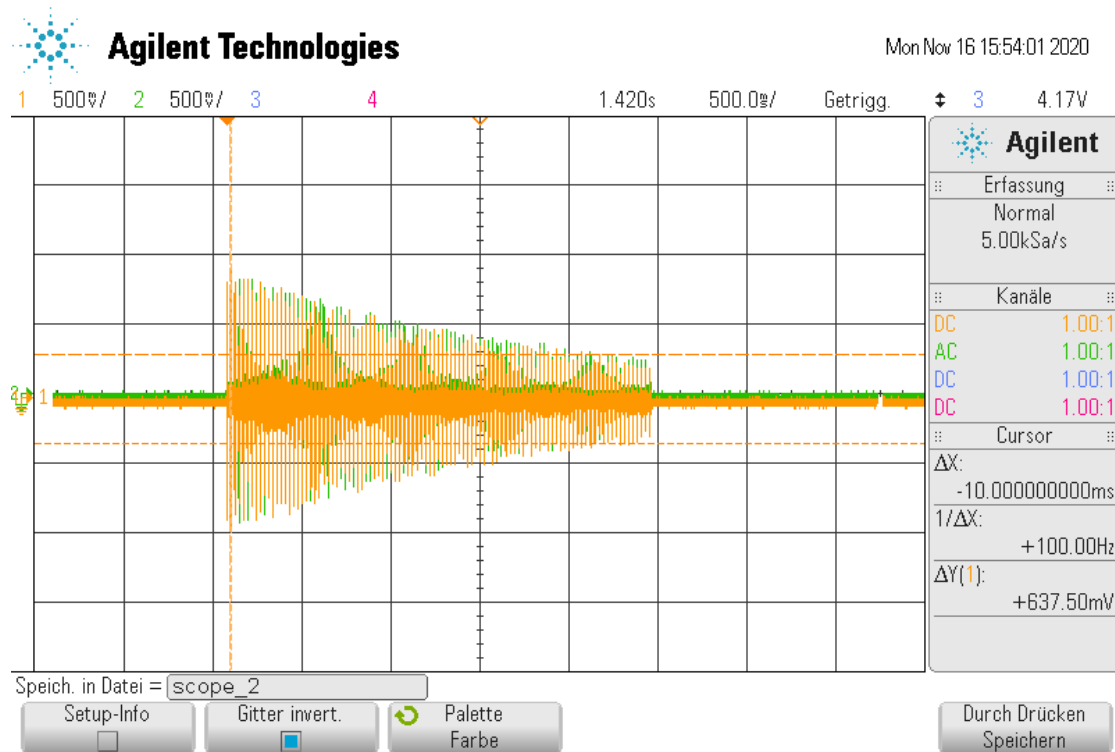


Abbildung 3: Bild des Oszilloskops für die Carr-Purcell-Methode.

## 5.4 Diffusionsmessung

Bei diesem Versuchsteil muss der z-Gradient umgepolt und maximiert werden. Die anderen Shim-Parameter bleiben unverändert. Um die Diffusionskonstante zu messen wird der A-Puls auf  $90^\circ$  und der B-Puls auf  $180^\circ$  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  $\tau$  gemessen. Die gemessenen Daten sind in Tabelle 4 aufgelistet.

**Tabelle 4:** Messdaten für die Bestimmung der Diffusionskonstante.

$\tau / \text{s}$	$U / \text{V}$
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

## 6 Diskussion