

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DORTMUND

FORTGESCHRITTENEN PRAKTIKUM

**Messung von Diffusionskonstanten mittels gepulster
Kernspinresonanz**

Melina Helfrich, melina.helfrich@tu-dortmund.de
Felix Landmeyer, felix.landmeyer@tu-dortmund.de

DURCHFÜHRUNG AM 25.11.2019
ABGABE AM .2019

Inhaltsverzeichnis

1 Durchführung

Der Versuch gliedert sich grob in zwei Abschnitte. Die Justage wird mit einem Gemisch aus Wasser und Kupfersulfat (CuSO_4) und die Messungen der T_1 , T_2 und der des Diffusionskoeffizienten an einer K1-Butanol Probe durchgeführt.

1.1 Justage

Zur Justage des Aufbaus wird die CuSO_4 -Probe in den Probenkopf gesteckt und die Startparameter aus Tabelle ?? eingestellt. Die Frequenz wird so eingestellt, dass das Signal möglichst wenig Schwingungen aufweist und exponentiell gegen Null fällt. Weiterhin wird die Phase so gewählt, dass möglichst das gesamte Signal in einem Kanal zu sehen ist. Mit den Drehreglern werden die Gradienten (Shims) und somit die Feldhomogenität verändert. Die Einstellungen werden so gewählt, dass der FID nach einem Zeitraum von 2 ms noch mindestens ein Drittel seiner maximalen Intensität besitzt. Die Pulslänge des 90° -Puls wird so eingestellt, dass die Amplitude des FID maximal ist. Für den 180° -Puls wird die doppelte Zeit des 90° -Puls gewählt.

1.2 T1-Messung

Tabelle 1: Startparameter der Konsole. Zur Justage werden lediglich die Frequenz F und die Phase ϕ verändert. Die Pulslänge A , die Anzahl der B-Pulse N , und die Periodendauer P werden unverändert gelassen.

Frequenz F	21,7 MHz
Pulslänge A	2 μs
Anzahl B-Pulse N	0
Periode P	0,5 s
Shims	$x = 1,0, y = -5,0, z = 3,7, z^2 = -2,4$

2 Auswertung

Alle Ausgleichsrechnungen werden mit dem Paket `scipy.optimize.curve_fit` aus Python 3.7.3 durchgeführt. Für Rechnungen mit fehlerbehafteten Größen wird das Paket `uncertainties` aus Python 3.7.3 verwendet.

2.1 Justage

Zunächst wird eine Temperaturmessung und Justage durchgeführt. Mithilfe eines digitalen Thermometers wird die Temperatur auf $21,5^\circ\text{C}$ bestimmt. Nach dem Einstellen der in der Versuchsanleitung [anleitung] aufgeführten Startwerte werden diese solange variiert bis die gewünschten Signale zu sehen sind. Die richtige Frequenz ist daran zu erkennen, dass das gemessene Signal keine Schwingungen mehr aufweist. Ist die richtige Frequenz eingestellt und es wird die Phase variiert ist es das Ziel, dass sich das gesamte Signal ausschließlich im Realteil befindet. Das bedeutet es wird versucht die Phase so verändern, dass eines der beiden angezeigten Signale möglichst verschwindet. Beim Eintsellen der Gradienten ist darauf zu achten, dass das Signal möglichst lange zu erkennen ist. Unter Berücksichtigung dieser Vorgehensweisen ergeben

sich

$$\text{Frequenz} = 221,720\,88\,\text{MHz} \quad (1)$$

$$\text{Phase} = 30^\circ \quad (2)$$

$$x = -1.7 \quad (3)$$

$$y = -5.1 \quad (4)$$

$$z = 3.7 \quad (5)$$

$$z^2 = -2.4 \quad (6)$$

für die einzustellenden Werte.

Die Bestimmung der Pulslängen für den 90° - und 180° -Puls ergeben

$$180^\circ = 5,04\,\mu\text{s} \quad (7)$$

$$90^\circ = 2,52\,\mu\text{s} \quad (8)$$

2.2 T_1 -Messung

Zur Bestimmung der T_1 -Zeit wird die Magnetisierung für verschiedene Pulsabstände τ bestimmt. Eine solche Messung ist beispielhaft in Abbildung ?? dargestellt. Deutlich wird, dass eine vollständige Unterdrückung der Imaginärteils, dargestellt durch den grünen Graphen, nicht gelungen ist. Außerdem sind zwei Ausschläge zu erkennen, wobei der erste dem 180° -Puls zuzuordnen ist und der zweite dem 90° -Puls, der in diesem Versuchsteil untersucht werden soll.

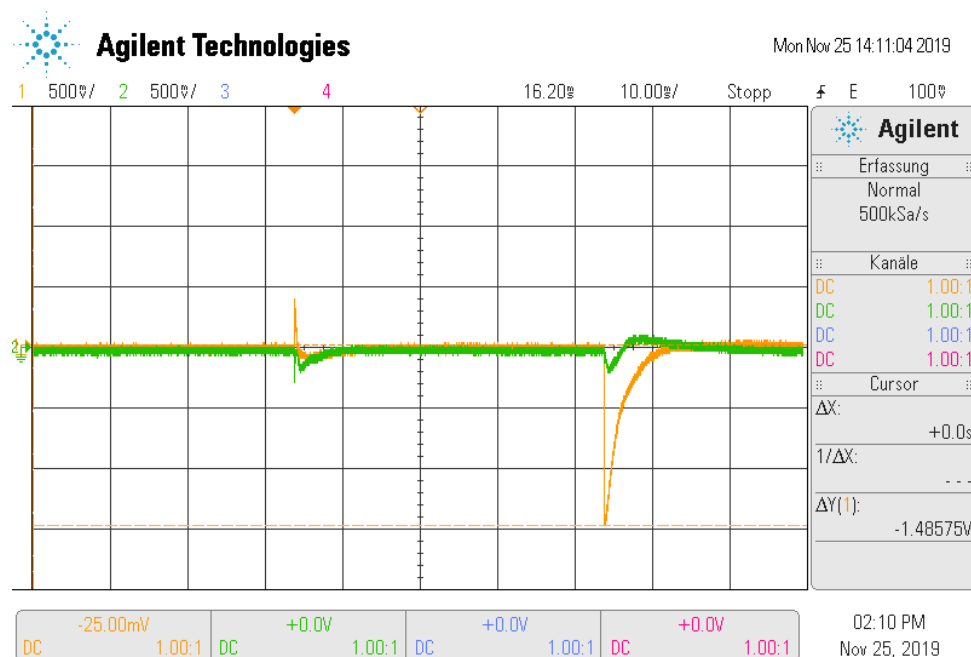


Abbildung 1: Beispielhafte Darstellung einer Messung zur Bestimmung der T_1 -Relaxationszeit. Untersucht wird der zweite zu erkennende Ausschlag, da er dem 90° -Puls zugeordnet ist. Beachtet wird dabei nur der Realteil des Signals, der durch den orangenen Graphen repräsentiert wird.

Die bei der Messung mithilfe der Cursorfunktion bestimmten Signalstärken sind in Abbildung ?? gegen den jeweiligen Pulsabstand τ aufgetragen.

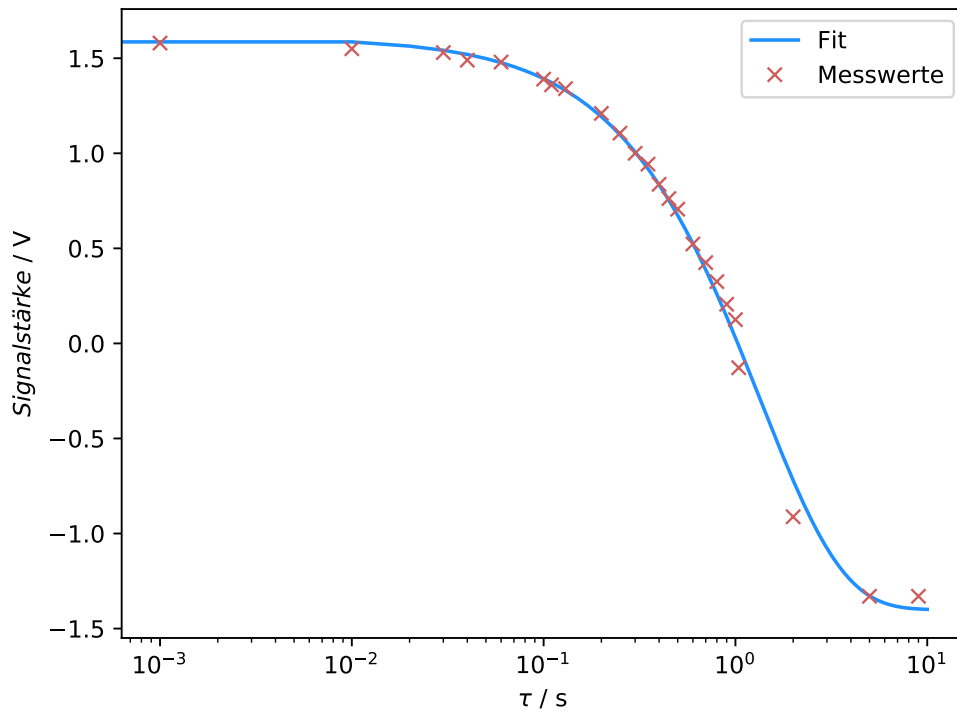


Abbildung 2: Die aufgenommenen Messwerte der Signalstärke in Abhängigkeit der Pulslänge τ , sowie die zur Bestimmung der T_1 -Zeit durchgeführte Ausgleichskurve.

Durch die aufgenommenen Messwerte wird ein Ausgleichgraph der Form

$$M(\tau) = M_0 \cdot \exp(-\tau/T_1) + M_1 \quad (9)$$

gelegt. Diese Regression liefert

$$T_1 = (1,35 \pm 0,05) \text{ s} \quad (10)$$

$$M_0 = (3,00 \pm 0,05) \text{ V} \quad (11)$$

$$M_1 = (-1,40 \pm 0,05) \text{ V} \quad (12)$$

für die Relaxationszeit T_1 , sowie die Magnetisierungsparameter M_0 und M_1 . Idealerweise stehen die Parameter M_0 und M_1 im Zusammenhang von $M_0 = -2M_1$. Bei den durch die Regression bestimmten Werten ergibt sich ein Verhältnis von

$$\frac{M_0}{M_1} = 2.22. \quad (13)$$

Das bedeutet, dass durch die durchgeführte Justage nicht die exakten Einstellungen vorgenommen worden sind. Dies lässt sich zum Einen auch schon daran erkennen, dass sowohl Real- als auch Imaginärteil noch zu erkennen sind, der Wert liegt jedoch noch im Rahmen.

2.3 T_2 -Messung

Im ersten Versuchsteil zur Bestimmung der T_2 -Zeit wird der MG -Schalter auf *on* gestellt. Somit wird hier die Meiboom-Gill-Methode angewendet. In Abbildung ??fig:t2) ist das aufgenommene Signal dargestellt. Es ist gut zu erkennen, den gewünschten Verlauf zeigt.

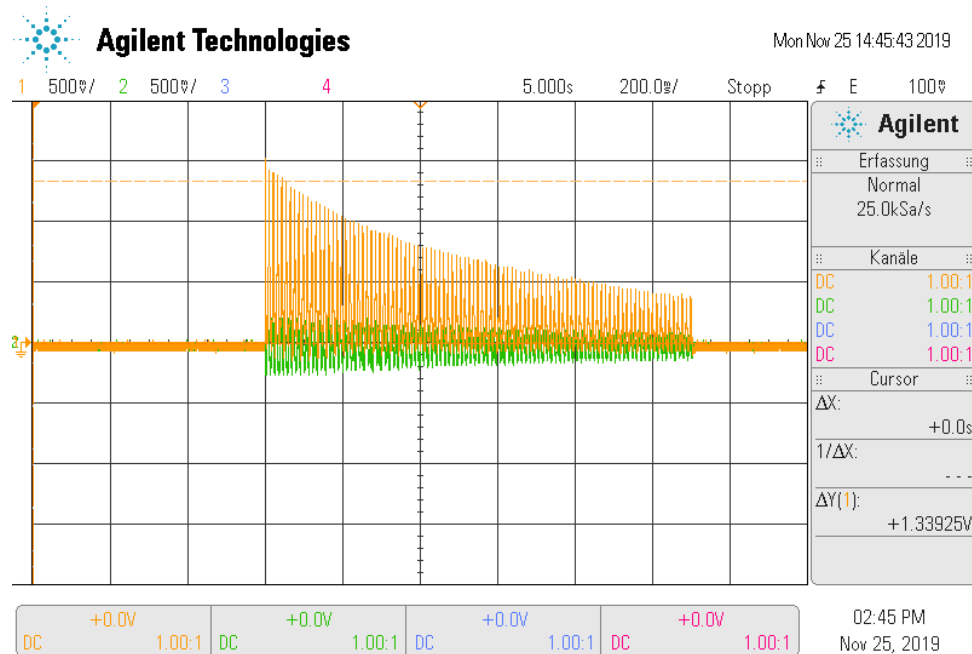


Abbildung 3: Das aufgenommene Signal zeigt bei der Meiboom-Gill-Methode den gewünschten Verlauf. Die Signalstärke ist nach dem 100.Maximum auf ca. $\frac{1}{3}$ der Maximalhöhe abgefallen.

Zur Bestimmung der Relaxationszeit T_2 , wird eine Ausgleichskurve der Form

$$M(t) = M_0 \cdot \exp(-t/T_2) + M_1 \quad (14)$$

an die Einhüllende des oszillierenden Signals angepasst. Diese ist zusammen mit den Messwerten in Abbildung ?? dargestellt.

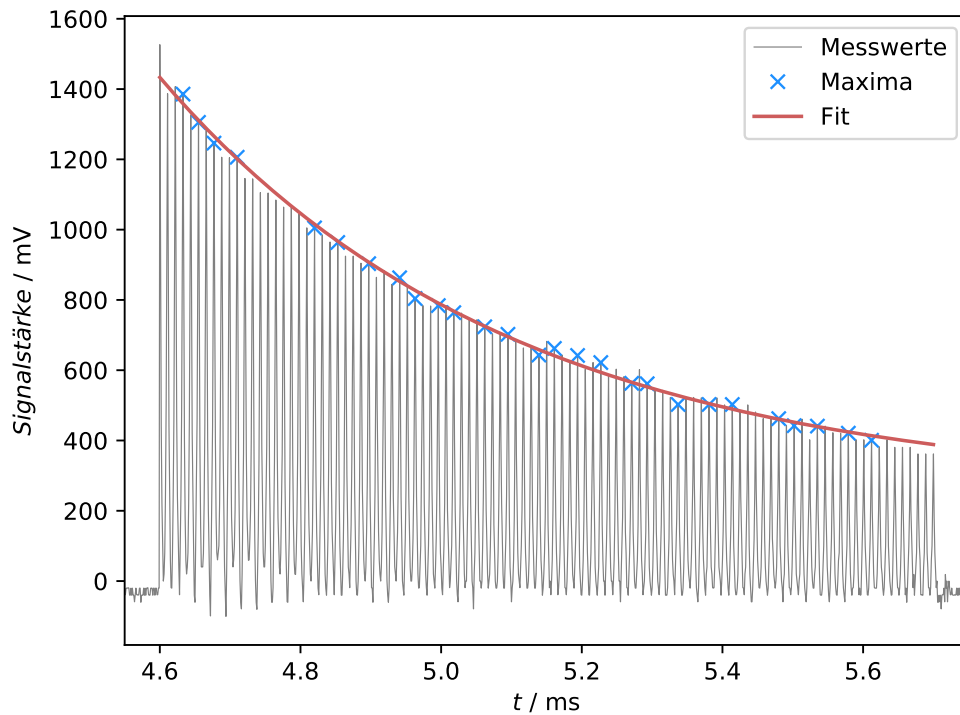


Abbildung 4: Die zur Bestimmung der T_2 -Zeit durchgeführte Ausgleichsrechnung. In Rot ist die Ausgleichskurve zu erkennen, die an die Einhüllende (blau) des oszillierenden Signals (grau) angepasst wird.

Die Regression liefert **DIESE WERTE SIND KACKE**

$$T_2 = (0,56 \pm 0,05) \text{ s} \quad (15)$$

für die gesuchte Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 .

Im Vergleich dazu ist in Abbildung ?? das aufgenommene Signal für die Carr-Purcell-Methode zu sehen. Das heißt bei der Messung ist der *MG*-Schalter auf *off* gestellt.

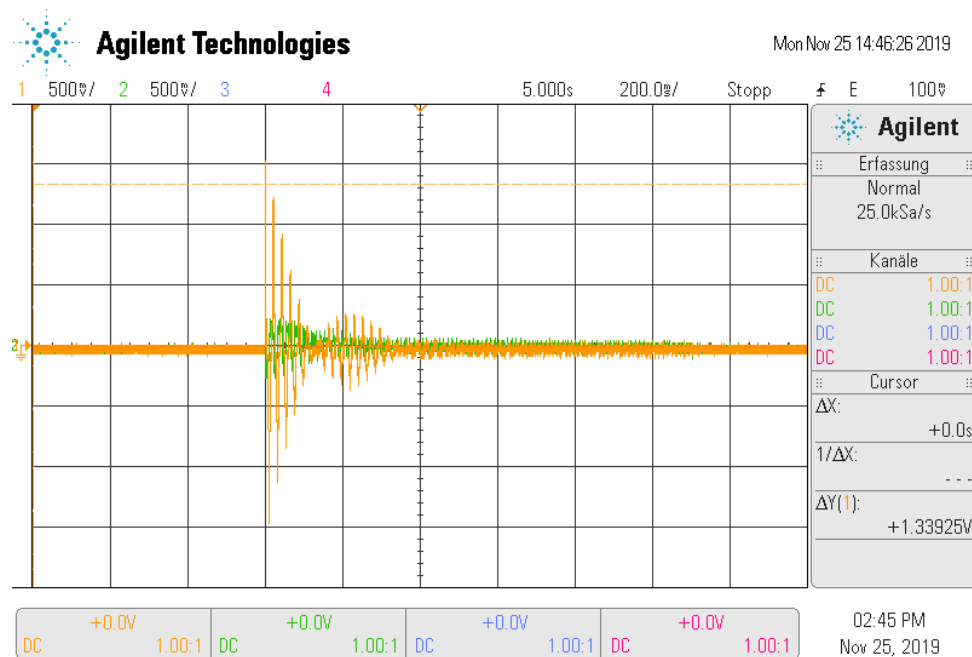


Abbildung 5: Das aufgenommene Signal für die Carr-Purcell-Methode. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass es durch die 180° -Pulsen zum Wechsel zwischen Maxima im positiven und negativen Bereich kommt.

Es wird deutlich, dass im Gegensatz zu dem aufgenommenen Signal der Meiboom-Gill-Methode bei dieser Aufnahme die Maxima zwischen dem positiven und negativen Bereich alternieren. Dies ist auf die geschalteten 180° -Pulse zurückzuführen. Jedoch nimmt auch bei dieser Messmethode die Signalstärke mit der Zeit ab.

Zur Verdeutlichung des typischen Verlaufs eines solchen Signals ist in Abbildung ?? ein Signal dargestellt mit nur einem geschalteten B-Puls.

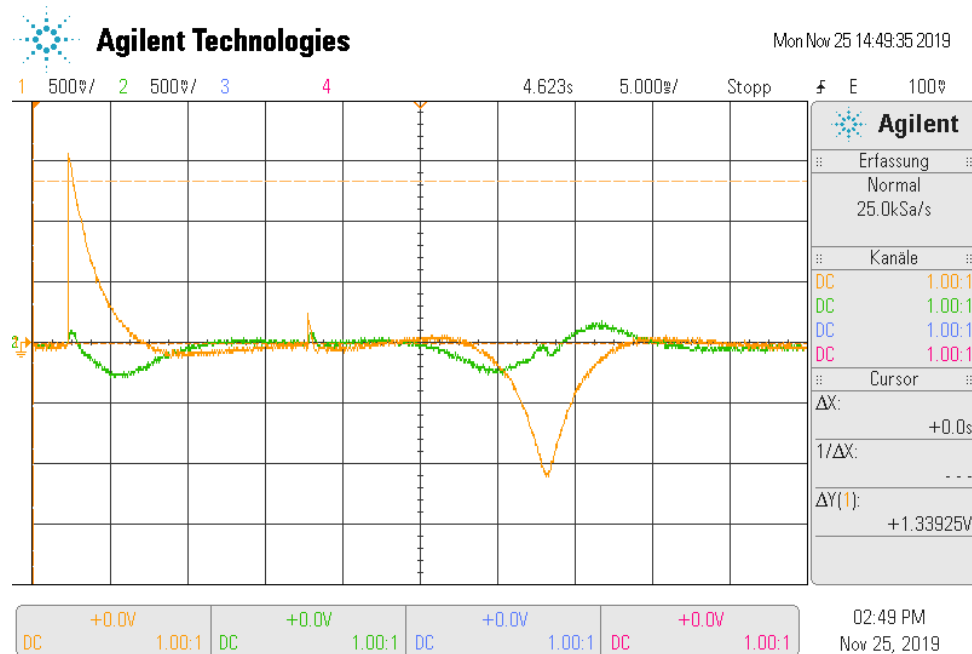


Abbildung 6: Das aufgenommene Signal, wenn nur ein einziger B-Puls geschaltet ist. Zu Beginn des Signals ist der 90°-Puls zu erkennen. Nach dem 180°-Puls baut sich das Signal durch die Rephasierung wieder auf.

Zu erkennen ist zu Beginn des aufgenommenen Signals der 90°-Puls, der die Magnetisierung in die x-y-Ebene kippt. Daraufhin kommt es zur Dephasierung der Spins mit der T_2 -Zeit. Der 180°-Puls, der durch einen kleinen Ausschlag zwischen dem Maximum und Minimum zu erkennen ist, sorgt für eine Rephasierung. Diese führt zu einem messbaren Signal, welches jedoch aufgrund der Spin-Gitter-Wechselwirkung eine geringe Signalstärke aufweist.

2.4 Diffusionsmessung

In Abbildung ?? sind die gemessenen Echohöhen gegen den Pulsabstand τ aufgetragen. Zusätzlich dazu wird eine Ausgleichskurve der Form

$$M(\tau) = M_0 \cdot \exp(-2\tau/T_2) \cdot \exp(-\tau^3/T_D) + M_1 \quad (16)$$

mithilfe der Messwerte bestimmt. Dabei beschreibt T_D die Diffusionszeit. Zur Bestimmung der gesuchten Parameter wird die zuvor bestimmte T_2 -Zeit verwendet.

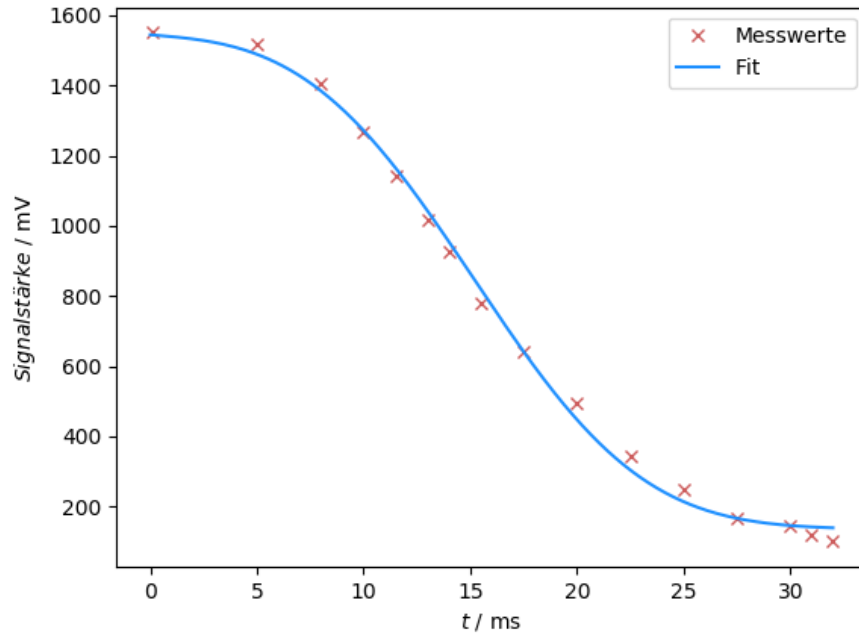


Abbildung 7: Die gemessenen Echohöhen aufgetragen gegen den Pulsabstand τ . Zur Bestimmung der Diffusionszeit T_D wird eine Ausgleichskurve bestimmt.

Die Regression liefert

$$M_0 = (1,41 \pm 0,02) \text{ V} \quad (17)$$

$$M_1 = (0,14 \pm 0,02) \text{ V} \quad (18)$$

$$T_D = (5,57 \pm 0,25) \cdot 10^{-6} \text{ s} \quad (19)$$

für die gesuchten Parameter. Mithilfe des Zusammenhangs

$$T_D = \frac{3}{2D\gamma^2 G^2} \quad (20)$$

kann die Diffusionskonstante bestimmt werden. Dabei beschreibt G den Gradienten, der mittels Fouriertransformation eines Echos bestimmt wird. In Abbildung ?? ist das verwendete Echo bei einem Pulsabstand von $\tau = 0,0155 \text{ s}$ dargestellt. Wobei sowohl der Imaginär- als auch der Realteil zu sehen sind.

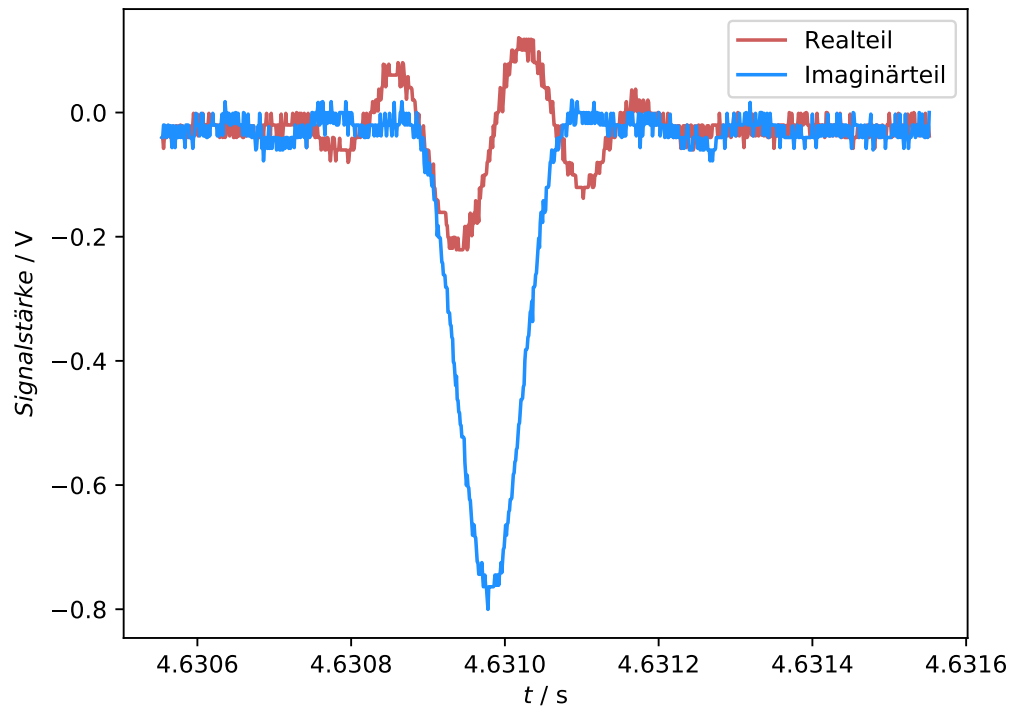


Abbildung 8: Das zur Berechnung des Gradienten verwendete Echo bei einem Pulsabstand von $\tau = 0,0155$ s vor dem Abschneiden am Maximum und der durchgeführten Phasenkorrektur. In (rot) ist der Real- und in (blau) der Imaginärteil des Signals dargestellt.

Bevor eine Fouriertransformation durchgeführt werden kann, müssen die Messwerte des Signals so dargestellt werden, dass sie beim Maximum des Realteils des Signals starten. Diese veränderte Darstellung des Signals ist zur Verdeutlichung des Vorgehens in Abbildung ?? visualisiert.

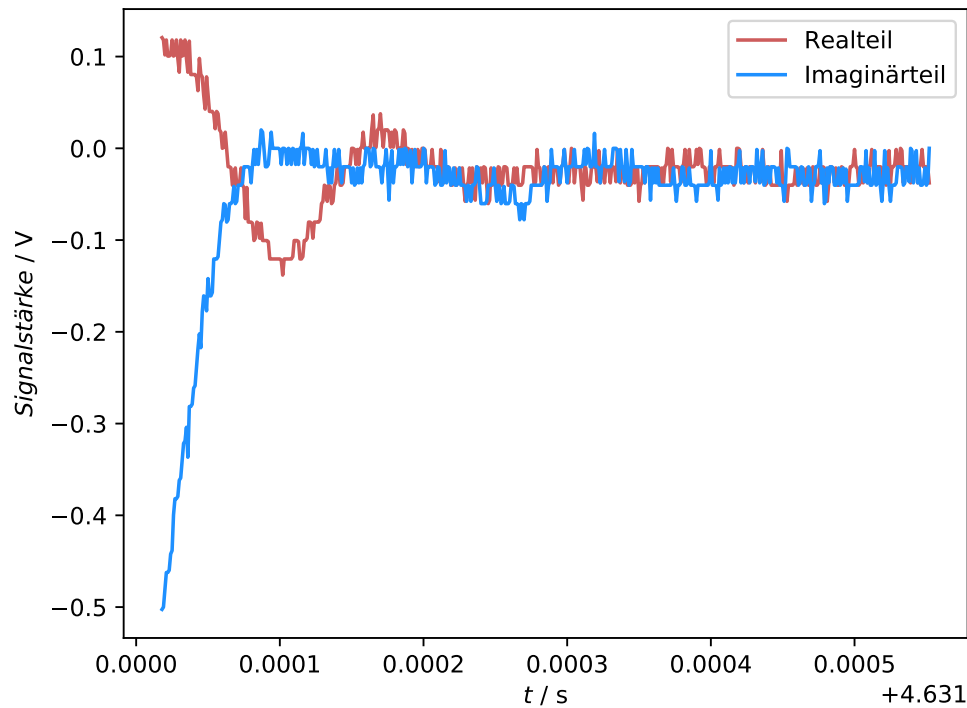


Abbildung 9: Das zur Fouriertrasnformation vorbereitete Signal. Zu sehen sind sowohl der Realteil (rot) als auch der Imagainärteil (blau) des Signals, beginnend beim Maximum des gemessenen Realteils.

In Abbildung ?? ist das zu Abbildung ?? gehörige Frequenzspektrum abgebildet, das mithilfe der Fouriertransformation bestimmt wird. Dieses Spektrum gibt die Verteilung der Larmorfrequenzen innerhalb der Protonen wieder. Aufgrund des geschalteten Gradienten unterscheidet diese sich abhängig vom Ort der Protons.

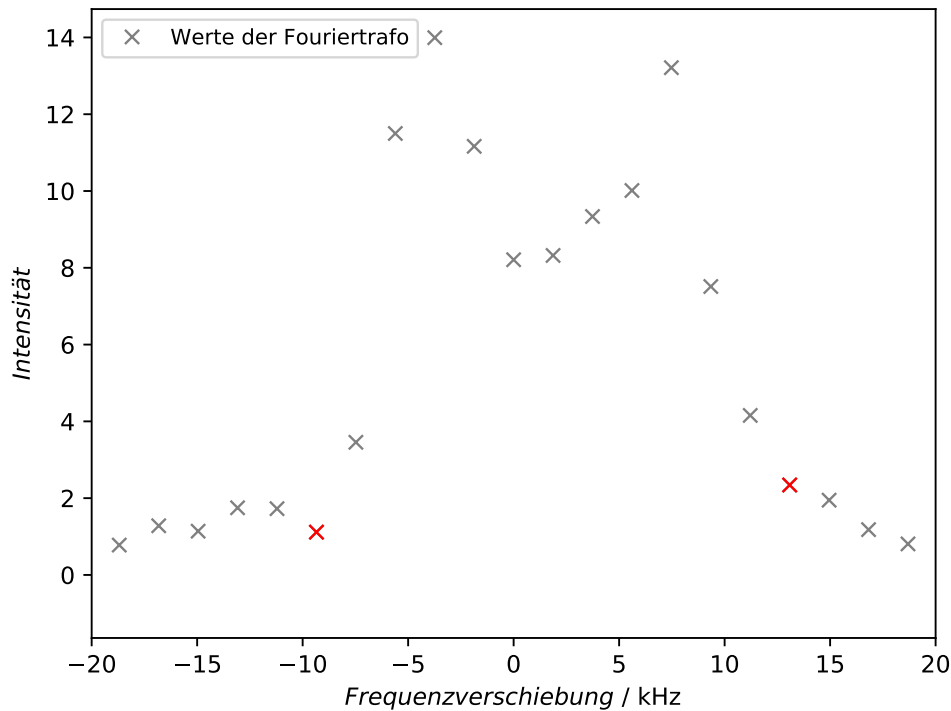


Abbildung 10: Das Ergebnis der auf das Echo angewendete Fouriertransformation. Mithilfe der Bestimmung der Breite der Frequenzverbreiterung ist es möglich den Gradienten und darüber die Diffusionskonstante zu berechnen.

Die Frequenzbreite wird zwischen den beiden rot dargestellten Messwerten zu

$$d_f = 22,43 \text{ kHz} \quad (21)$$

bestimmt. Damit ist es über den Zusammenhang

$$G = \frac{2\pi d_f}{\gamma d} \quad (22)$$

möglich den vorliegenden Gradienten zu

$$G = 0,125 \frac{\text{T}}{\text{m}} \quad (23)$$

zu bestimmen. Dabei wird mit $d = 4,2 \text{ mm}$ der Durchmesser des Probenröhrchens verwendet. Mit dem bestimmten Gradienten und Gleichung ?? kann die Diffusionskonstante zu

$$D = (2,41 \pm 0,11) \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (24)$$

bestimmt werden. Daraus ergibt sich mit einer Viskosität von $\eta \approx 2,95 \text{ mPa s}$ [viso] und einer Temperatur von ca. $21,5^\circ \text{C}$ mithilfe von Formel ??

$$r = (3,04 \pm 0,14) \text{ \AA} \quad (25)$$

für den Molekülradius des verwendeten 1-Butanol.

Zum Vergleich wird der Molekülradius mithilfe des Molekulargewichtes und der Dichte berechnet

werden. Dabei wird die Annahme getroffen, dass die Moleküle in der vorliegenden Flüssigkeit eine hexagonal dichteste Kugelpackung bilden. Da die Packungsdichte einer hexagonal dichtesten Kugelpackung mit

$$\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 74 \% \quad (26)$$

bekannt ist, ergibt sich für die Dichte

$$\rho = \frac{m_{\text{ges}}}{V_{\text{ges}}} \quad (27)$$

$$= \frac{\pi m_{\text{But}}}{3\sqrt{2}V_{\text{But}}}. \quad (28)$$

Unter der Annahme, dass die 1-Butanol-Moleküle kugelförmig sind und somit

$$V_{\text{But}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (29)$$

für ihr Volumen gilt, ergibt sich für den gesuchten Molekülradius

$$r = \sqrt[3]{\frac{m_{\text{But}}}{4\sqrt{2}\rho}} \approx 2,99 \text{ \AA}. \quad (30)$$

Dabei wird m_{But} mithilfe einer Molaren Masse von $74,12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ berechnet. Die Dichte von 1-Butanol beträgt bei Raumtemperatur ca. $0,81 \text{ gram/m}^3$ [**dichte**].