



Technische Universität Dortmund
Physikalisches Fortgeschrittenenpraktikum
für Masterstudierende

Messung von Diffusionskonstanten mittels gepulster Kernspinresonanz

V49

Hendrik Böekenkamp & Florian Mausolf
hendrik.boekenkamp@udo.edu florian.mausolf@udo.edu

Praktikumsbetreuer:
Philipp Münzner

Erste Version

Dortmund, 11. November 2019

Einleitung

Die Kernspinresonanz (NMR) ist eine Methode zur Materialuntersuchung, bei der Informationen über die Dichte und das Verhalten bestimmter Kernspins gewonnen werden können.

Da diese Technik im untersuchten Medium keine Zerstörung und nur eine marginale Erwärmung hervorruft, gewann sie in den letzten Jahrzehnten in vielen Bereichen der Naturwissenschaften sowie in der medizinischen Bildgebung eine große Bedeutung.

In diesem Versuch werden zunächst materialspezifische Relaxationszeiten am Beispiel einer Probe aus bidestilliertem Wasser untersucht. Da die Signale in der NMR auch durch Diffusionseffekte erheblich beeinflusst werden, eignet sich das Verfahren auch insbesondere, um Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, was im letzten Teil des Versuches gemacht wird.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	i
1 Theorie	1
1.1 Grundlagen	1
1.2 Larmor-Präzession und Relaxation	1
1.3 Relaxationsprozesse	2
1.4 Selbstdiffusion in flüssigen Proben	6
2 Aufbau und Durchführung	7
2.1 Justage	7
2.2 T_1 -Messung	7
2.3 T_2 -Messung	7
2.4 Diffusionsmessung	7
3 Auswertung	8
3.1 Justage und Temperaturmessung	8
3.2 T_1 -Messung	8
3.3 T_2 -Messung	10
3.4 Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten	12
3.5 Alternative Bestimmung des Molekylradius	15
4 Diskussion	17
Literaturverzeichnis	18

1. Theorie

1.1 Grundlagen

Auf der Grundlage, dass Atomkerne magnetische Eigenschaften besitzen und mit äußeren Magnetfeldern wechselwirken können, lassen sich mithilfe der Kernspinresonanz (NMR) Informationen über die Eigenschaften einer Probe, wie Dichte, Größe, Diffusionskoeffizient, etc., gewinnen.

Atomkerne mit nichtverschwindendem Gesamtdrehimpuls, dem sogenannten Kernspin \vec{I} , tragen immer ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$, welches mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ gegeben ist durch

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}. \quad (1.1)$$

Der Gesamtdrehimpuls eines jeden Atomkerns setzt sich aus den Spins und den Bahndrehimpulsen der einzelnen Nukleonen zusammen. Legt man nun ein externes Magnetfeld $B_0 \vec{e}_z$ an, sind die Energieniveaus der Kernspins nicht mehr unabhängig von deren Orientierungen, sondern sie spalten sich in $2I + 1$ unterschiedliche Energieniveaus auf. Diese folgen aus den verschiedenen Einstellmöglichkeiten des Kernspins relativ zum äußeren Feld, charakterisiert durch die Quantenzahl m der z-Komponente des Drehimpulses. Die potentielle Energie des magnetischen Moments im äußeren Feld ist gegeben durch

$$E = -\vec{\mu} \cdot B_0 \vec{e}_z = -\hbar m B_0. \quad (1.2)$$

Einer von wenigen Kernen mit nichtverschwindendem Drehimpuls ist zugleich der einfachste, nämlich Wasserstoff-1, dessen Kern nur aus einem Proton besteht. Protonen haben den Spin $I = \frac{1}{2}$, was somit identisch mit dem Kernspin ist. Das gyromagnetische Verhältnis von Protonen ist gegeben durch

$$\frac{\gamma_p}{2\pi} = 42,577 \frac{\text{MHz}}{\text{T}}. \quad (1.3)$$

Wenn die Energieniveaus aufgespalten sind, ist deren Besetzung Boltzmann-verteilt. Bei endlicher Temperatur befinden sich demnach mehr Kernspins im Zustand der niedrigeren Energie, sofern das thermische Gleichgewicht erreicht ist. Daher stellt sich eine effektive Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 entlang der z-Achse ein. Da die magnetische Energieaufspaltung im Normalfall etwa fünf Größenordnungen unter der thermischen Energie $k_B T$ liegt, kann die Boltzmann-Verteilung linear approximiert werden. Dann ist die Gleichgewichtsmagnetisierung, die durch die Differenz in der Besetzung der Niveaus gegeben ist, proportional zum externen Magnetfeld B_0 und dem Kehrwert der Temperatur T

$$M_0 \propto \frac{B_0}{T}. \quad (1.4)$$

1.2 Larmor-Präzession und Relaxation

Betrachtet man jeden einzelnen Kernspin semiklassisch als kleinen Dipolmagneten, so erzeugt das äußere Magnetfeld auf diesen ein Drehmoment, da sich Kernspins nicht exakt parallel zum Magnetfeld ausrichten können. Der Anstellwinkel ist stattdessen gegeben durch

$$\cos(\theta) = \frac{\langle \mu_z \rangle}{\langle \mu \rangle} = \frac{\pm m}{\sqrt{I(I+1)}}. \quad (1.5)$$

Damit existiert ein permanentes Drehmoment, das senkrecht zum magnetischen Moment steht, beschrieben durch

$$\vec{D} = \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times B \vec{e}_z. \quad (1.6)$$

Nach dieser Differentialgleichung für das magnetische Moment präzedieren die Kernspins in der x - y -Ebene mit der sogenannten Larmor-Frequenz

$$\omega_L = \gamma B_0. \quad (1.7)$$

In diesem Bild wird es ersichtlich, dass sich ein System von vielen mit der Larmor-Frequenz präzedierenden Spins durch Einstrahlung eines zur z -Achse senkrechten, mit derselben Frequenz rotierenden Magnetfeldes resonant anregen lassen.

Eine kurze Einstrahlung eines solchen Magnetfeldes wird auch als Radiofrequenz-Puls (RF-Puls) bezeichnet, da die Larmor-Frequenzen typischerweise im Bereich von Radiowellen liegen. Ein RF-Puls kann die Form

$$\vec{B}_1 = \begin{pmatrix} B_1 \cos(\omega_L t) \\ B_1 \sin(\omega_L t) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (1.8)$$

haben. Durch Lösen der zugehörigen Differentialgleichungen für die Gesamtmagnetisierung lässt sich feststellen, dass diese bei Einstrahlung eines RF-Pulses über eine Zeit Δt eine Drehung um einen Winkel

$$\alpha = \gamma B_1 \Delta t \quad (1.9)$$

zur z -Achse durchführt. Es ergibt sich damit nach Ende des Pulses ein System, welches kurzzeitig nicht im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Dieses wird durch verschiedenartige Relaxationsprozesse wiederhergestellt, was im folgenden Abschnitt erläutert wird.

1.3 Relaxationsprozesse

Das Verhalten der Gesamtmagnetisierung kann gut mithilfe der Bloch-Gleichungen zusammengefasst werden:

$$\frac{dM_x}{dt} = \omega_L M_y - \frac{M_x}{T_2} \quad (1.10)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\omega_L M_x - \frac{M_y}{T_2} \quad (1.11)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}. \quad (1.12)$$

In diesen Differentialgleichungen tritt zum einen die Zeitkonstante T_1 auf. Diese ist die longitudinale Relaxationszeit. Sie stellt die Zeitkonstante der exponentiellen Annäherung der z -Komponente der Gesamtmagnetisierung an die Gleichgewichtsmagnetisierung dar, nachdem sie ausgelenkt wurde. Bei einer Wechselwirkung der Kernspins mit ihrer Umgebung, die pauschal als Gitter bezeichnet wird, können die Kernspins Energie an dieses abgeben. Da durch Einstrahlung des RF-Pulses quantenmechanisch gesehen nur die Energie einzelner Radiowellen von einzelnen Kernspins absorbiert wird und somit zu einem Umklappen von Kernspins entlang der z -Richtung führen, besteht die longitudinale Relaxation aus der Abgabe ebendieser Energie an das Medium. Dieser Vorgang wird auch als Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet.

Die zweite Zeitkonstante T_2 aus den Bloch-Gleichungen beschreibt eine Dephasierung der Kernspins in der x - y -Ebene. Dieser Prozess ist eine Konsequenz von lokal verschiedenen Magnetfeldstärken, die zu abweichenden Larmor-Frequenzen führen. Die Veränderung des Magnetfeldes auf kleinen Skalen ist auf Spin-Spin-Wechselwirkungen zurückzuführen, was auch die gängige Bezeichnung Spin-Spin-Relaxationszeit für T_2 begründet.

Über einen sogenannten freien Induktionszerfall (engl. free induction decay, FID) lassen sich die aus dem thermodynamischen Gleichgewicht gebrachten Magnetisierungen messen. Wenn eine Spule senkrecht zur x - y -Ebene angebracht wird, erzeugt eine senkrecht dazu rotierende Magnetisierung eine zeitliche Änderung des magnetischen Flusses, sodass das FID-Signal induziert wird.

Messung der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2

Mit der Spin-Echo-, Carr-Purcell- sowie der Meiboom-Gill-Methode kann jeweils die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 bestimmt werden.

Bei der **Spin-Echo-Methode** wird mit mindestens zwei HF-Pulsen gearbeitet. Zunächst dreht ein 90° -Puls die Magnetisierung in die \vec{y}' -Richtung, wie es in Abbildung 1.1 a) dargestellt wird, sodass die Spins in der Äquatorialebene präzedieren. Aufgrund der Inhomogenität des Magnetfelds dephasieren die Spins. Die Dephasierung zweier Spins würde in einem mit der Larmorfrequenz rotierenden Koordinatensystem schematisch wie in Abbildung 1.1 b) aussehen. Wird nun nach einer Zeit τ ein 180° -Puls eingestrahlt, rephasieren die Spins, da die Spinorientierungen um 180° umgeklappt werden. Das Umklappen wird in Abbildung 1.1 c) angedeutet. In Abbildung 1.1 d) wird die Situation der Spins in Phase dargestellt, nachdem diese wieder rephasiert sind. Bei dem

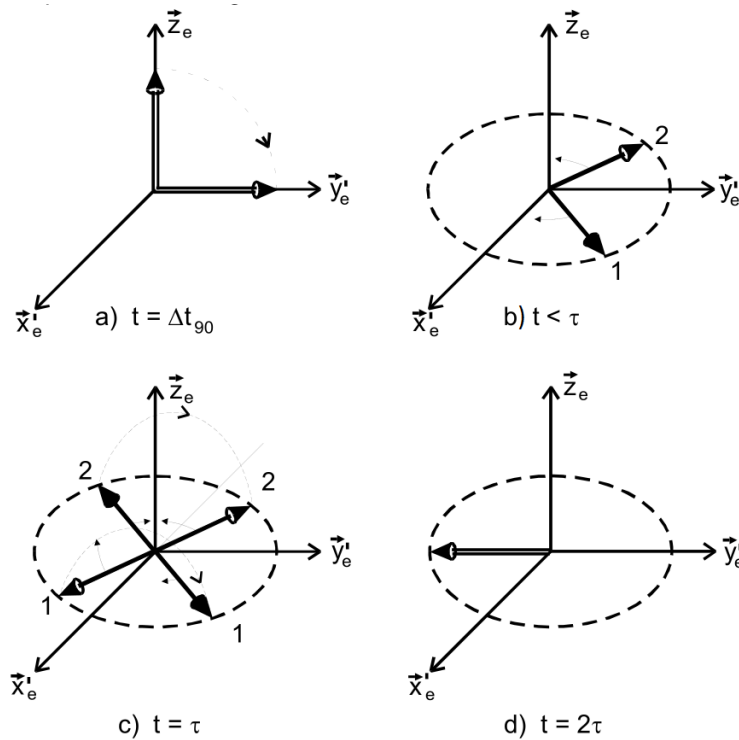


Abbildung 1.1: Zeitlicher Verlauf der Spin-Echo Methode [1].

Zeitpunkt der vollständigen Rephasierung entsteht in der Probenspule ein Signal, das *Hahn-Echo* genannt wird. Der Signalverlauf bei der Spin-Echo-Methode kann der Abbildung 1.2 entnommen werden. Die Höhe des Echsignals nimmt für verschiedene Pulsabstände exponentiell mit der Zeit ab:

$$M(\tau) = M_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_2}\right). \quad (1.13)$$

Die T_2 -Zeit kann also durch Messung der Echohöhe in Abhängigkeit vom Pulsabstand bestimmt werden.

Eine geschicktere Wahl ist die **Carr-Purcell-Methode**. Nach einem 90° -Puls folgen eine Reihe von 180° -Pulsen, welche äquidistant im Abstand von 2τ aufeinanderfolgen. Der Signalverlauf ist in Abbildung 1.3 zu sehen. Zu den Zeitpunkten $2n\tau$ sind die Spins wieder fokussiert, wobei die Echohöhen mit der Zeit abnehmen. Unter der Voraussetzung, dass die 180° -Pulse exakt in ihrer Zeitdauer justiert sind, klingt die Echohöhe gemäß Gleichung 1.13 ab.

Da es experimentell schwierig zu gewährleisten ist exakte 180° -Pulse einzustellen, kann mithilfe

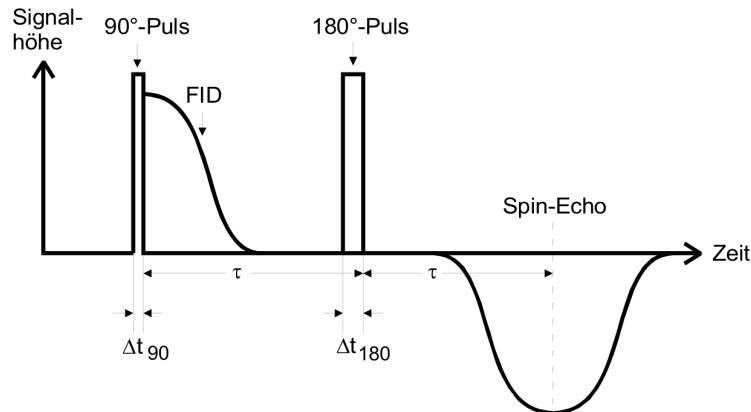


Abbildung 1.2: Signalverlauf bei der Spin-Echo-Methode [1] Nach anfänglichem 90°-Puls zeigt sich das FID, welches auch durch eine Dephasierung der Spins in der Äquatorialebene abnimmt. Wird nach einer Zeit τ ein 180°-Puls eingestrahlt, so rephasieren die Spins und nach der Zeit 2τ entsteht das Hahn-Echo.

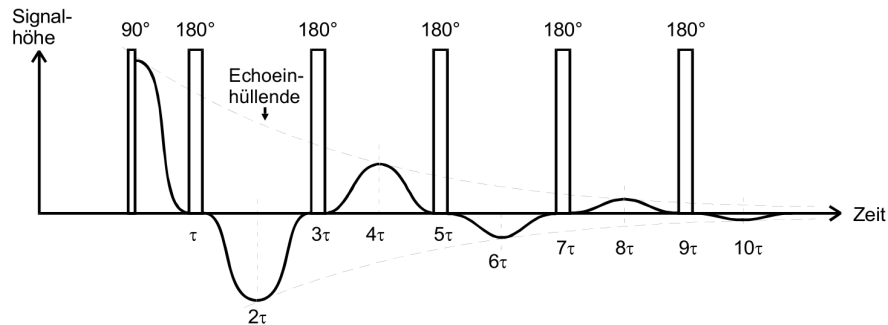


Abbildung 1.3: Die Pulssequenz bei der Carr-Purcell-Methode sowie das zugehörige Echosignal. Zu den Zeitpunkten $2n\tau$ sind die Spins wieder fokussiert und die Signalhöhen werden mit der Einhüllenden nach Formel 1.13 kleiner [1].

der **Meiboom-Gill-Methode** dieser Nachteil beseitigt werden. Es wird die gleiche Pulsfolge wie bei der Carr-Purcell-Methode verwendet, wobei jetzt die hochfrequente Schwingung in den 180°-Pulsen mittels einer speziellen Vorrichtung um 90° in der Phase gegenüber den Schwingungen im 90°-Puls verschoben wird, sodass die Spins nun um die y' -Achse geklappt werden. Das Schema der Spinbewegungen bei den Pulsfolgen kann der Abbildung 1.4 entnommen werden. Es wird angenommen, dass bei nicht exakten 180°-Pulsen die Spins nach dem 1. 180°-Puls sowie nach der Refokussierung um einen Winkel δ von der $x - y$ -Ebene abweichen, siehe Abbildung 1.4 a) und b). Es tritt somit nur die Komponente $M \cos(\delta)$ in Erscheinung. Nach dem zweiten 180°-Puls wird die Abweichung δ bei der Dephasierung wieder korrigiert, sodass bei Refokussierung die Spins wieder in der $x - y$ -Ebene liegen, siehe Abbildung 1.4 c) und d). Somit besitzen alle geradzahligen Echos die richtige Amplitude. Charakteristisch für diese Methode ist, dass alle Echos dasselbe Vorzeichen besitzen, während dieses bei der Carr-Purcell-Methode alterniert.

Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1

Um die longitudinale Relaxationszeit bestimmen zu können, wird die Magnetisierung zunächst um 180° aus dem Gleichgewichtszustand ausgelenkt. Daraufhin wird nach einer gewissen Zeit ein zusätzlicher 90°-Puls angelegt.

Die Stärke des FID-Signals in Abhängigkeit vom Pulsabstand τ folgt dann dem in Abbildung 1.5 dargestellten Verlauf der longitudinalen Magnetisierung.

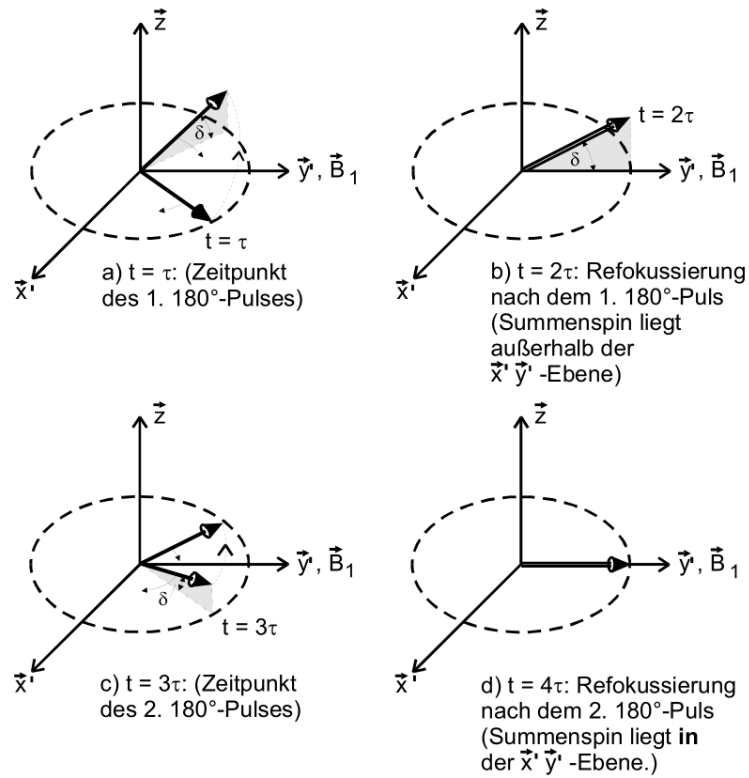


Abbildung 1.4: Bewegung der Spins bei der Meiboom-Gill-Methode [1].

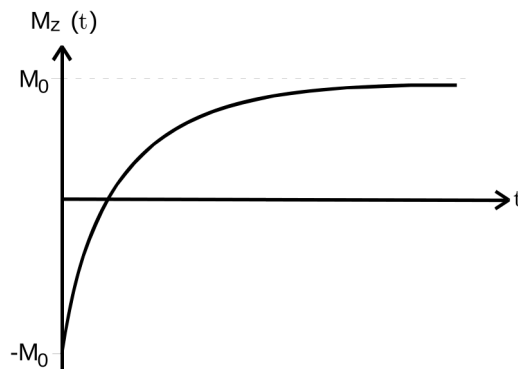


Abbildung 1.5: Darstellung der longitudinalen Magnetisierung in Abhängigkeit vom zeitlichen Abstand zwischen den Pulsen. Wenn unmittelbar nach dem 180° -Puls der 90° -Puls eingestrahlt wird, zeigt sich das FID mit der maximalen Stärke aber negativem Vorzeichen. Durch Variation des Pulsabstandes τ kann die longitudinale Relaxation beobachtet werden, da sich der Zustand wieder asymptotisch der Gleichgewichtsmagnetisierung annähert [1].

Über die Bloch-Gleichungen ergibt sich

$$M_z(\tau) = M_0 (1 - 2 \exp(-\tau/T_1)) \quad (1.14)$$

für die longitudinale Magnetisierung. Das gemessene FID-Signal ist proportional zu M_z .

1.4 Selbstdiffusion in flüssigen Proben

Ebenso wie in Festkörpern stellt sich in flüssigen Medien unter Einwirkung eines externen Magnetfelds eine Magnetisierung ein. Auch hier sind die T_1 - und T_2 -Zeit für flüssige Proben charakteristisch. Flüssigkeiten haben die Eigenschaft aufgrund der Brownschen Molekularbewegung Selbstdiffusion zu betreiben, sobald ein Magnetfeldgradient anliegt. Unter Berücksichtigung des entstehenden Diffusionsstroms beschreibt

$$M(\tau) = M_0 \exp\left(\frac{-2\tau}{T_2}\right) \exp\left(\frac{-D\gamma^2 G^2 \tau^3}{3}\right)$$

die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung, wobei G den Feldgradienten und D die Diffusionskonstante bezeichnet. Die Zeit τ ist wieder der Pulsabstand. Die Magnetisierung nimmt also zusätzlich exponentiell mit der Zerfallskonstante

$$T_D = \frac{3}{D\gamma^2 G^2} \tag{1.15}$$

ab.

2. Aufbau und Durchführung

2.1 Justage

Zunächst wird das NMR-Spektrometer mithilfe einer Kalibrierungsprobe, Wasser mit Kupfersulfat, justiert. Während der Realteil und der Imaginärteil des Signals getrennt auf einem Oszilloskop dargestellt werden, müssen einige Parameter wie folgt eingestellt werden:

Die Frequenz wird so eingestellt, sodass das Signal keine Schwingungen mehr aufweist.

Die Phase sollte so eingestellt werden, dass im Imaginärteil möglichst wenig und im Realteil möglichst viel Signal erscheint.

Die Feldhomogenität muss maximiert werden, indem die Abklingzeit des FID möglichst lang eingestellt wird. Dabei sollte der FID nach 2 ms noch gut zu sehen sein.

Daraufhin wird die Pulslänge ermittelt, bei der die Magnetisierung um 90° bzw. um 180° gekippt wird. Gute Einstellungen lassen sich dadurch erkennen, dass der FID bei einem 90° -Puls maximal wird und bei einem 180° -Puls wieder praktisch verschwindet, was nach der doppelten Pulsdauer passiert.

2.2 T_1 -Messung

An bidestilliertem Wasser wird die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bestimmt. Dabei werden die Spins zunächst um 180° und anschließend um 90° gekippt. Anschließend werden die Pulsabstände variiert und jeweils die zugehörigen Amplituden gemessen und dokumentiert.

2.3 T_2 -Messung

Bei der T_2 -Messung werden die Spins mittels der Meiboom-Gill-Methode zunächst um 90° und anschließend 100 mal um 180° gekippt. Die Periode wird auf mindestens $P = 3T_1$ eingestellt.

Zunächst wird die Funktion MG eingeschaltet. Der Pulsabstand wird so eingestellt, sodass die Höhe des 100. Echomaximums etwa $\frac{1}{3}$ der Höhe des ersten Echomaximums beträgt. Ein Bild und eine CSV-Datei der vorliegenden Situation wird vom Oszilloskop abgespeichert.

Schließlich wird die Funktion MG ausgeschaltet, wobei wieder ein Bild abgespeichert wird.

2.4 Diffusionsmessung

Um den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, wird nun der Z-Gradient des Magnetfeldes maximiert. Die Pulse und die Periode bleiben so eingestellt, wie bei der T_2 -Messung. Die Spins werden zunächst um 90° und anschließend um 180° gekippt. Der Pulsabstand wird nun von einigen $100\text{ }\mu\text{s}$ bis zu größeren Werten variiert, bis das Signal nicht mehr vom Rauschen zu unterscheiden ist. Dabei wird jeweils die Höhe des Echos gemessen. Für ein gut sichtbares Echo wird ein Bild und eine CSV-Datei abgespeichert.

3. Auswertung

Alle angegebenen Regressionen werden über die Methode der kleinsten Quadrate mithilfe von *Python-Scipy* durchgeführt. Wenn mit fehlerbehafteten Größen weitergerechnet wird, erfolgt die Angabe der Unsicherheiten gemäß der Gaußschen Fehlerfortpflanzung, berechnet mithilfe von *Python-Uncertainties*. Korrelationen der Messgrößen untereinander werden somit nicht berücksichtigt.

3.1 Justage und Temperaturmessung

Zu Beginn des Versuchs wird das NMR-Spektrometer justiert. Dabei wird destilliertes Wasser mit zugesetztem Kupfersulfat verwendet. Dieses ist paramagnetisch, sodass die Probe schneller in den Zustand der Gleichgewichtsmagnetisierung relaxiert.

Das Hochfrequenzfeld \vec{B}_1 wird auf die Resonanzfrequenz der Protonen eingestellt. Das zeigt sich daran, dass das Signal keine zusätzlichen Schwingungen aufweist. Die ermittelte Frequenz beträgt

$$\omega_L = 21,719\,24\,\text{MHz}.$$

Damit lässt sich die Magnetfeldstärke nach Gleichung (1.7) zu

$$B_0 \approx 0,510\,\text{T}$$

bestimmen.

Die Phase des Hochfrequenzfeldes wird so gewählt, dass das Signal im Realteil maximal und im Imaginärteil minimal erscheint. Empirisch ergibt sich diese Phase zu

$$\phi = 15^\circ.$$

Als nächstes werden die Pulsdauern bestimmt, bei denen die Magnetisierung um 90° bzw. 180° gekippt wird. Dazu wird nach der Zeit gesucht, bei der das maximale FID sichtbar ist. Diese Zeit gehört dann zum 90° -Puls. Nach der doppelten Zeit zeigte sich kein FID mehr. Die bestimmten Zeiten sind

$$\begin{aligned}\Delta t_{90^\circ} &= 2,48\,\mu\text{s}, \\ \Delta t_{180^\circ} &= 4,96\,\mu\text{s}.\end{aligned}$$

Um die Feldhomogenität und die Abklingzeit des FID zu maximieren, werden die *Shim*-Gradienten x , y , z und z^2 wie folgt angepasst:

$$\begin{aligned}x &= -1,5 \\ y &= -5,3 \\ z &= 4,18 \\ z^2 &= -2,48.\end{aligned}$$

Zum Ende der Messung wird die Raumtemperatur mithilfe eines Thermometers gemessen zu $T = 23,4^\circ\text{C}$.

3.2 T_1 -Messung

Die longitudinale Relaxationszeit T_1 wird im Folgenden bestimmt. Am Oszilloskop wird dazu die Magnetisierung für verschiedene Pulsabstände τ gemessen.

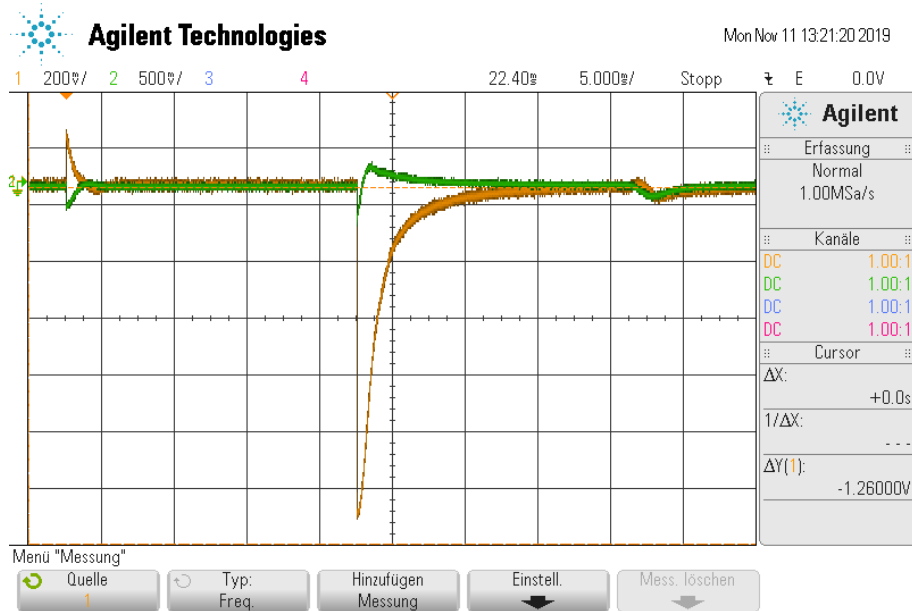


Abbildung 3.1: Beispielhafte Aufnahme des FID nach dem 90° -Puls bei einem Pulsabstand von $\tau = 9$ ms. Der Realteil des FID Signals ist in orange und der Imaginärteil in grün dargestellt. Der linke Ausschlag ist dem 180° -Puls geschuldet. Das Messsignal nach dem 90° -Puls befindet sich in der Mitte der Abbildung.

In Abbildung 3.1 ist eine der Aufnahmen exemplarisch dargestellt. Diese wurde bei $\tau = 9$ ms aufgenommen. Für die verschiedenen Pulsabstände wird mithilfe der Cursor-Funktion am Oszilloskop jeweils die maximale Stärke des FID-Signals M abgelesen. Die Pulsabstände werden erhöht, bis das FID-Signal nicht mehr vom Rauschen zu unterscheiden ist.

Anschließend wird an den Verlauf der so bestimmten Messwerte die Funktion

$$M(\tau) = M_0 (1 - 2 \exp(-\tau/T_1)) + M_1 \quad (3.1)$$

angepasst (siehe Abbildung 3.2).

Die Regression liefert die Relaxationszeit

$$T_1 = (2,15 \pm 0,14) \text{ s}$$

und die Parameter

$$\begin{aligned} M_0 &= (-2,00 \pm 0,10) \text{ V}, \\ M_1 &= (0,81 \pm 0,10) \text{ V}. \end{aligned}$$

Durch den Vergleich der Parameter M_0 und M_1 lässt sich eine Aussage darüber treffen, wie gut die Pulslängen eingestellt sind. Idealerweise sollte $M_0 = -2M_1$ gelten. Für das Verhältnis dieser Parameter ergibt sich

$$\frac{M_0}{M_1} = -2,47 \pm 0,33.$$

Die Abweichung von -2 zeigt also eine Ungenauigkeit in der Justage an.

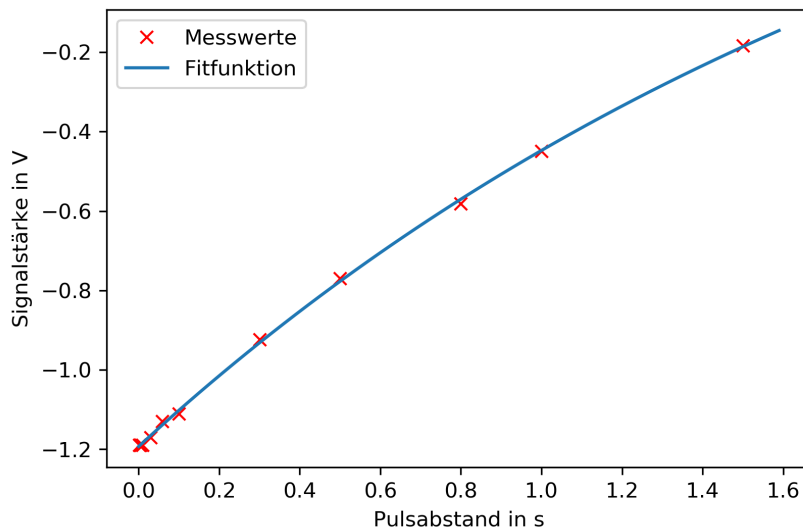


Abbildung 3.2: Messwerte und Fitfunktion zur Bestimmung von $T_1 = (2,15 \pm 0,14)$ s. Die Messwerte entsprechen den maximalen FID-Signalstärken nach unterschiedlichen Pulsabständen.

3.3 T_2 -Messung

Den Abbildungen 3.3 und 3.4 können die am Oszilloskop gespeicherten Bilder der Carr-Purcell-Methode bzw. der Meiboom-Gill-Methode entnommen werden.

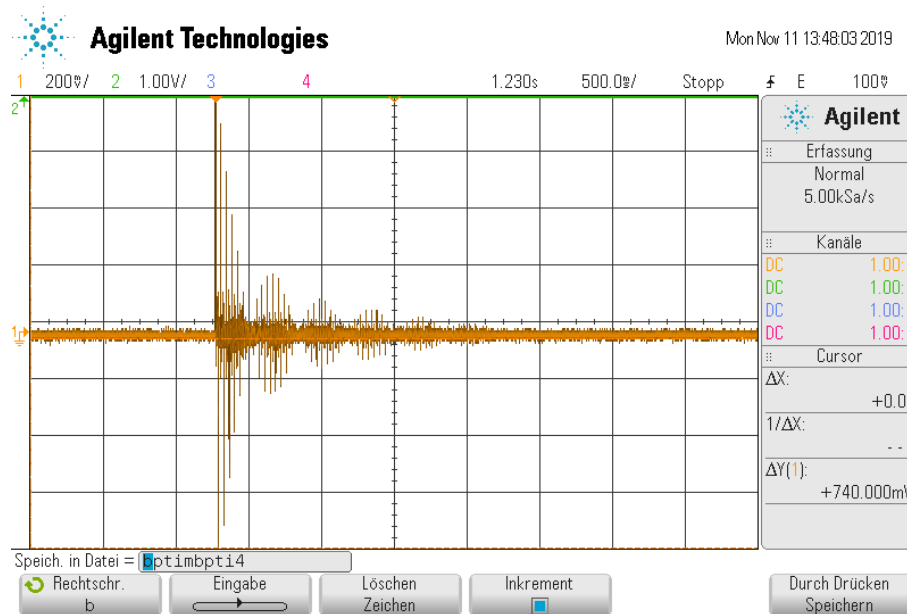


Abbildung 3.3: Oszilloskop-Aufnahme der Signale bei der Carr-Purcell-Methode. Durch die 180° -Pulse erscheinen die maximalen Signalintensitäten abwechselnd im Positiven und im Negativen. Insgesamt sollten bis zu 100 Echosignale zu erkennen sein.

An der aufgenommenen Schwingung für die Carr-Purcell-Methode lässt sich der in der Theorie beschriebene Verlauf erahnen: Es liegen in äquidistanten Zeitabständen abwechselnd positive und negative Signalpeaks vor. Da die aneinandergereihten 180° -Pulse nicht exakt eine Drehung um

180° hervorrufen, lässt sich eine übergeordnete Schwebung erkennen.

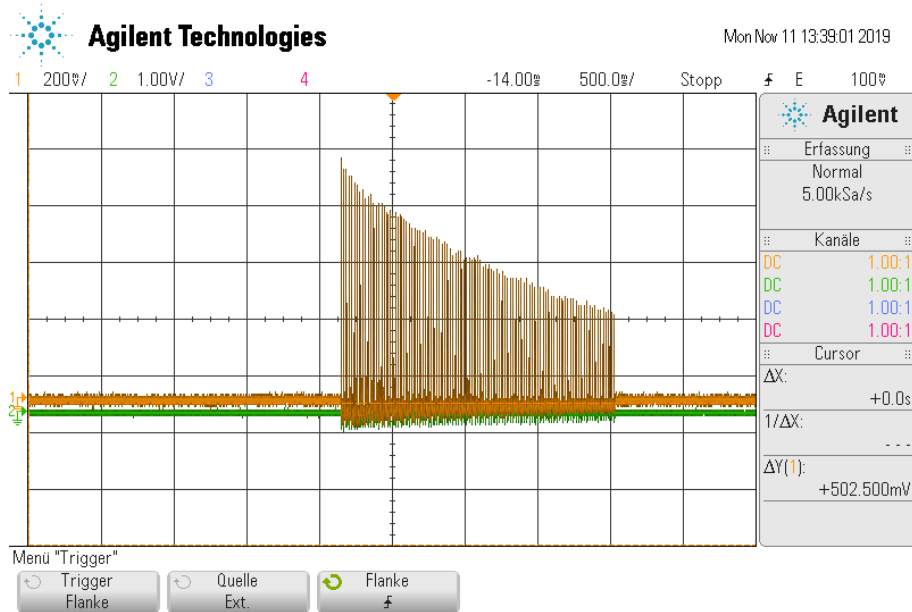


Abbildung 3.4: Oszilloskop-Aufnahme der Signale zur Meiboom-Gill-Methode. Es sollten 100 Echosignale zu erkennen sein, die exponentiell an Signalstärke abnehmen. Die Höhe des letzten Echosignals beträgt dabei etwa $\frac{1}{3}$ des ersten Echosignals.

Wie in der Theorie erklärt haben die Peaks der Signale alle positive Werte, deren Höhe exponentiell mit der Zeitkonstanten T_1 abfällt. Auch bei der Aufnahme der Meiboom-Gill-Methode lässt sich jedoch eine übergeordnete Schwebung erkennen. Abweichungen durch eine suboptimale Einstellung der 180°-Pulslänge sollten sich bei jedem zweiten Echosignal ausgleichen. Daher könnte sich hier zeigen, dass die Pulslänge immer etwas variiert. Es wird versucht, das bei der Bestimmung der T_2 -Zeit zu kompensieren:

Der folgenden Abbildung 3.5 lässt sich eine Regression der gespeicherten Messwerte aus Abbildung 3.4 entnehmen. Die Messwerte sind in blau dargestellt. Zunächst werden die Peaks als Echosignale identifiziert, diese sind als rote Messpunkte in der Abbildung dargestellt. Daraufhin werden die Maxima der Schwebungsbäuche (in grün) bestimmt. Die Fitfunktion

$$M(t) = M_0 \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) + M_1,$$

bei der nur die letztgenannten Maxima verwendet werden, liefert für die T_2 -Zeit

$$T_2 = (1,93 \pm 0,35) \text{ s}$$

und für die Parameter

$$M_0 = (0,71 \pm 0,10) \text{ V}$$

$$M_1 = (-0,05 \pm 0,10) \text{ V}.$$

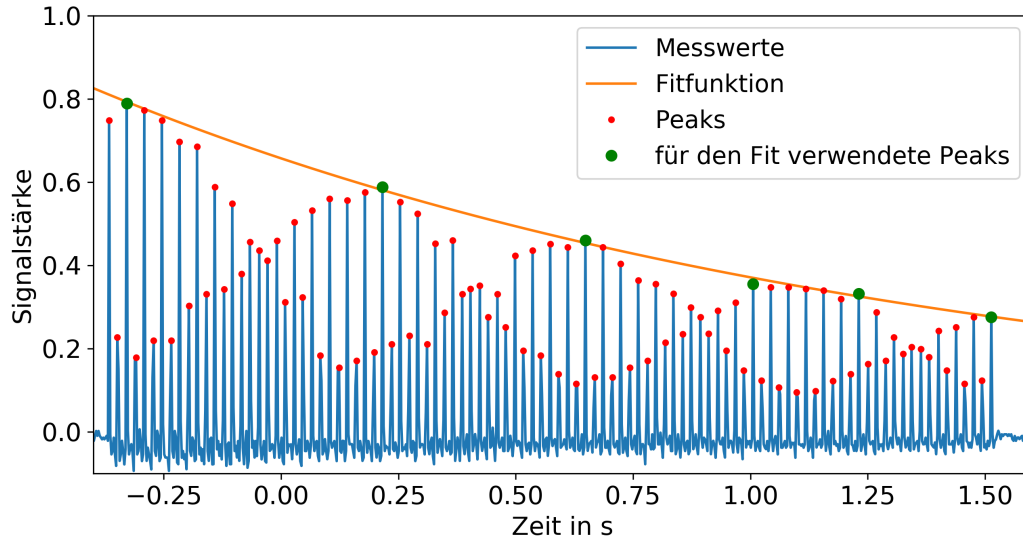


Abbildung 3.5: Messwerte und Fitfunktion zur Bestimmung der T_2 -Zeit mittels Meiboom-Gill-Methode. Die über das Oszilloskop aufgenommenen Messwerte sind in blau dargestellt, deren Peaks sind rot hervorgehoben. Nur einige der Peaks, in grün markiert, werden für die Regression verwendet, die in Form der orangenen Kurve dargestellt ist. Darin ist der exponentielle Abfall der Peakhöhen mit der Zeitkonstanten $T_2 = (1,93 \pm 0,35)$ s zu erkennen. Diesem Verlauf ist jedoch eine periodische Schwebung überlagert, die durch Abweichungen zwischen den Pulslängen und dem Idealwert hervorgerufen werden.

3.4 Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten

In Abbildung 3.6 werden die gemessenen Echohöhen gegen die variierten Pulsabstände aufgetragen und mittels einer Regression werden die Parameter der Funktion

$$M(\tau) = M_0 \exp\left(\frac{-2\tau}{T_2}\right) \exp\left(\frac{-\tau^3}{T_D}\right) + M_1 \quad (3.2)$$

angepasst. Es wird die im vorigen Abschnitt berechnete T_2 -Zeit für die Berechnung verwendet. Die berechneten Parameter sind

$$\begin{aligned} M_0 &= (-1,06 \pm 0,01) \text{ V} \\ T_D &= (3,54 \pm 0,18) \cdot 10^{-6} \text{ s}^3, \\ M_1 &= (-0,02 \pm 0,02) \text{ V}. \end{aligned}$$

Um den Selbstdiffusionskoeffizienten bestimmen zu können, wird das Frequenzspektrum eines Pulses benötigt. Dazu wird ein möglichst klares Echosignal ausgewählt. In Abbildung 3.7 ist dieses Echosignal abgebildet.

Es wird nach dem Maximum des Signals gesucht und anschließend werden alle Datenpunkte vor dem Maximum herausgeschnitten. Die Situation wird links in Abbildung 3.8 dargestellt. Da der erste Datenpunkt des Imaginärteils nicht bei null ist, wie er sollte, muss eine Phasenkorrektur vorgenommen werden. Dazu wird zuerst die komplexe Phase ϕ des ersten Datenpunkts über

$$\phi = \arctan\left(\frac{\text{Im}(z)}{\text{Re}(z)}\right) = 0,189$$

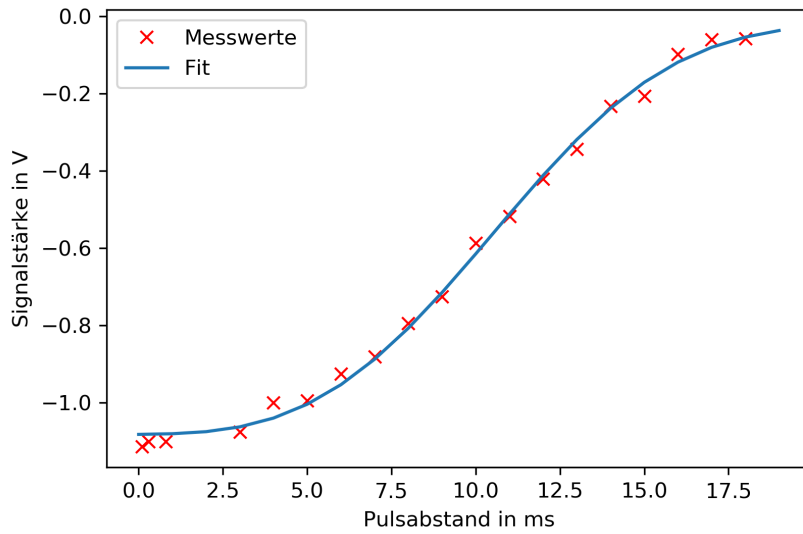


Abbildung 3.6: Gemessene Echohöhen aufgetragen gegen die variierten Pulsabstände und entsprechender Fit der Funktion 3.2 an die Messwerte.

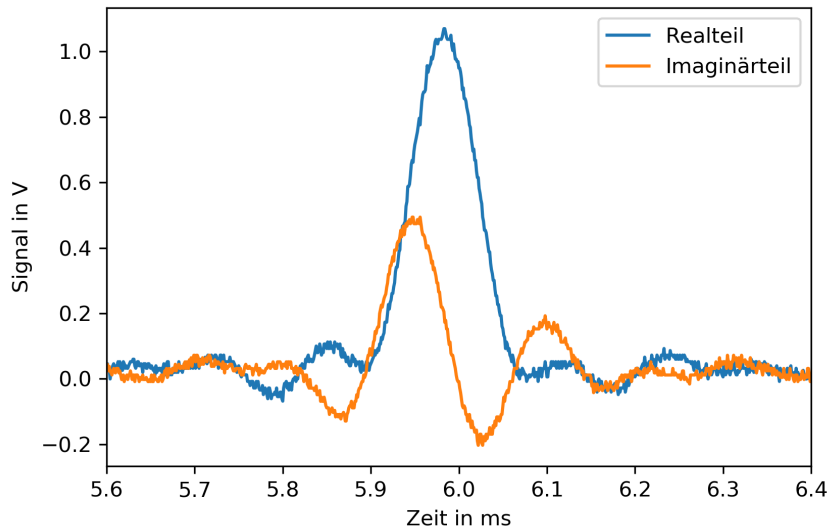


Abbildung 3.7: Das gemessenen Echosignal bei einem Pulsabstand von 3 ms. In blau ist der Realteil des Signals und in orange der Imaginärteil aufgetragen.

berechnet, wobei für den Imaginär- bzw. Realteil von z das Echosignal eingesetzt wird. Anschließend werden die gesamten Daten mithilfe der Rotationsmatrix

$$M = \begin{pmatrix} \cos(\phi) & -\sin(\phi) \\ \sin(\phi) & \cos(\phi) \end{pmatrix}$$

so gedreht, dass das Signal zum Beginn nur im Realteil erscheint. Die rotierten Signale sind rechts in der Abbildung 3.8 dargestellt.

Anschließend wird nur noch der rotierte Realteil des Signals verwendet, um mittels Fourier-Transformation dessen Frequenzspektrum zu bestimmen. Dieses liefert die Information, welcher

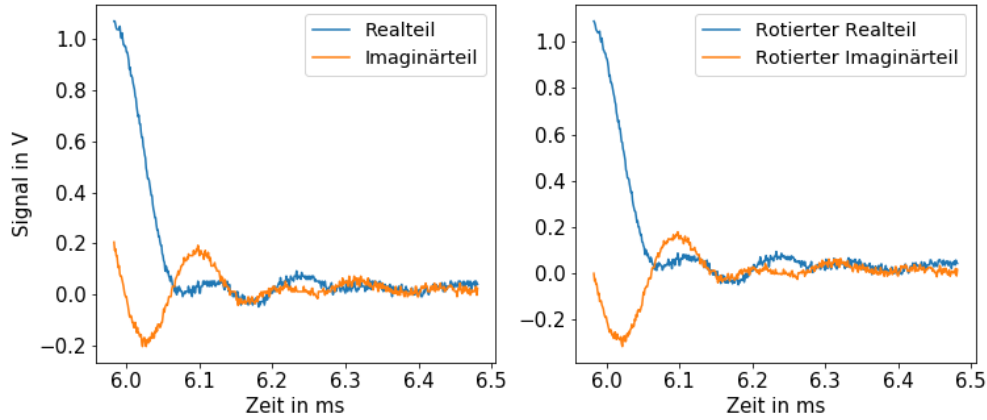


Abbildung 3.8: Abbildungen eines abgeschnittenen gut sichtbaren Echosignals bei einem Pulsabstand von 3 ms. Links sind die gemessenen Datenpunkte für jeweils den Realteil (blau) und den Imaginärteil (orange) aufgetragen. Auf der rechten Seite wurden alle Datenpunkte um die berechnete Phase rotiert.

Anteil der Protonen jeweils eine bestimmte Larmor-Frequenz aufweist. Da zuvor ein Feldgradient eingestellt wurde, ist die Larmor-Frequenz nun eine Funktion des Ortes und variiert über den Querschnitt der Probe. Bei einem homogenen Feldgradienten zeichnet sich daher der kreisförmige Probenquerschnitt im Frequenzspektrum ab. Dies ist in Abbildung 3.9 zu erkennen. Dort sind die Intensitäten zu den verschiedenen Larmor-Frequenzen (wegen der FFT in willkürlichen Einheiten) gegen deren Verschiebung zur Larmor-Frequenz aufgetragen. Die Frequenzverbreiterung wird anhand dessen zu

$$d_f = 12,02 \text{ kHz}$$

bestimmt. Damit wird die Gradientenstärke des angelegten Magnetfeldes über den Zusammenhang

$$g = \frac{2\pi d_f}{\gamma d} = 0,422 \frac{\text{T}}{\text{m}} \quad (3.3)$$

berechnet. Dabei bezeichnet $d = 4,2 \text{ mm}$ den Durchmesser des Probenröhrchens. Der Diffusionskoeffizient wird dann nach 1.15 zu

$$D = \frac{3}{T_D \gamma^2 g^2} = (2,622 \pm 0,134) \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (3.4)$$

bestimmt. Der hydrodynamische Molekülradius lässt sich mithilfe der Stokes-Einstein-Formel zu

$$R = \frac{k_{BT}}{6\pi\eta D} = (0,891 \pm 0,049) \text{ \AA} \quad (3.5)$$

bestimmen.

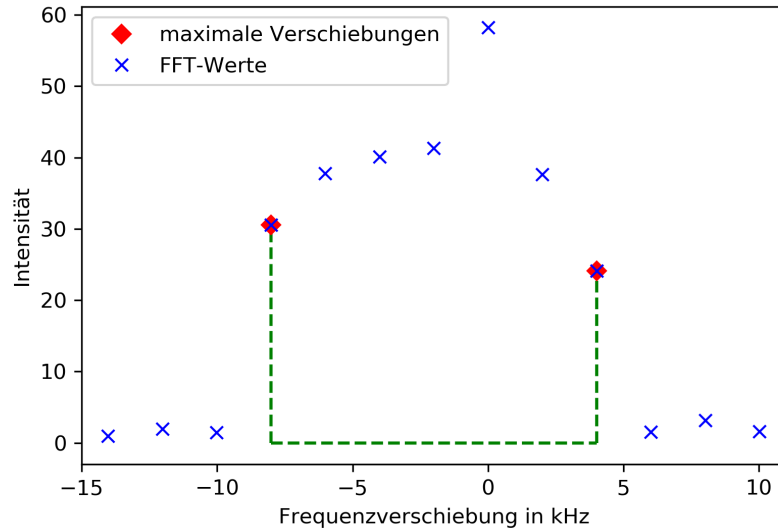


Abbildung 3.9: Frequenzspektrum des rotierten Realteils des Signals aus Abbildung 3.8. Das Spektrum ist ein Maß für die Anzahl an Protonen mit einer bestimmten Frequenz. Die kreisförmige Form der Probe spiegelt sich im Frequenzspektrum wider. Anhand des Durchmessers des sichtbaren Halbkreises, welcher der Differenz der Frequenz zwischen den zwei in rot dargestellten Punkten entspricht, lässt sich die Gradientenstärke abschätzen. Die Länge der grünen horizontalen Linie entspricht der Frequenzverbreiterung.

3.5 Alternative Bestimmung des Molekülradius

Unter der Annahme, dass die Moleküle der Flüssigkeit als hexagonal dichteste Kugelpackung (HCP) vorliegen, kann der Molekülradius alternativ zum Vergleich berechnet werden.

Es wird zunächst von der Dichte

$$\rho = \frac{m_{\text{ges}}}{V_{\text{ges}}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot N}{V_{\text{ges}}}$$

ausgegangen, wobei M die Masse, V das Volumen und N die Anzahl an Molekülen bezeichnet. Da die Packungsdichte für die HCP-Struktur $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 74\%$ beträgt, kann für das Volumen eines H_2O -Moleküls

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \cdot \frac{V_{\text{ges}}}{N}$$

geschrieben werden. Damit lässt sich bei N Kugeln der HCP-Struktur und N Molekülen die Dichte schreiben als

$$\rho = \frac{\pi \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}{3\sqrt{2} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Mit der Näherung, dass für das Volumen des Wassermoleküls

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

gilt, kann nach dem Radius aufgelöst werden:

$$r = \sqrt[3]{\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{4\sqrt{2} \cdot \rho}}.$$

Die Masse des Moleküls lässt sich als Verhältnis von molarer Masse zu Avogadrokonstante ausdrücken. Die molare Masse von Wasser beträgt etwa $M_{\text{mol}} = 18,015 \text{ g/mol}$ [2]. Die Dichte von

Wasser bei Raumtemperatur beträgt etwa $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 998,02 \text{ kg/m}^3$ [3]. Damit ergibt für den Radius

$$r_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1,743 \text{ \AA}.$$

4. Diskussion

Die berechneten Relaxationszeiten für das bidestillierte Wasser sind

$$\begin{aligned}T_1 &= (2,15 \pm 0,14) \text{ s}, \\T_2 &= (1,93 \pm 0,35) \text{ s}.\end{aligned}$$

Diese Werte weichen deutlich von vergleichbaren Literaturergebnissen ab: Nach Ref. [4] beträgt die T_1 -Zeit 3,09 s bei einer Temperatur von 20 °C bzw. 3,57 s bei einer Temperatur von 25 °C. Die T_2 -Zeit beträgt nach Ref. [5] $(1,53 \pm 0,09) \text{ s}$ bei einer Temperatur von 20 °C. Daran zeigt sich, dass die Spin-Gitter-Relaxationszeit stark temperaturabhängig ist, das ist auch für die Spin-Spin-Relaxationszeit zu erwarten. Daher ist die erst nach der Durchführung der gesamten Messreihen erfolgte Temperaturmessung eine mögliche Fehlerquelle. Die Temperatur könnte sich im Verlauf der Messungen verändert haben, da sich der Versuch insgesamt über mehrere Stunden erstreckte, und somit die Relaxationszeiten beeinflusst haben. Ebenso kann eine Erwärmung des Permanentmagneten eine ständige Verschiebung der Resonanzfrequenz hervorrufen, da dessen Magnetfeldstärke temperaturabhängig ist.

Eine weitere Ungenauigkeit sollte ein experimenteller Fehler bei der Bestimmung der T_1 -Zeit hervorgerufen haben: Fälschlicherweise wurde die Messung der FID-Stärken beim Nulldurchgang abgebrochen. Es wäre jedoch möglich gewesen, das Signal auch für deutlich größere Pulsabstände zu erfassen, bei denen sich die Gleichgewichtsmagnetisierung schon wieder weitgehend eingestellt hat. Damit wären mehr Datenpunkte für die Regression vorhanden gewesen, was zu einer höheren Genauigkeit der Regression geführt hätte.

Ungenauigkeiten in der Pulslänge des Hochfrequenzfeldes beeinflussen die Messungen zusätzlich. Daher trat bei der T_2 -Bestimmung die in den Abbildungen 3.3 und 3.4 sichtbare Schwebung auf, sodass für die Regression (Abbildung 3.5) bestimmte Datenpunkte ausgewählt werden mussten. Diese Auswahl war etwas willkürlich und kann somit das Ergebnis verzerren. Da somit auch nur sechs Datenpunkte verwendet wurden, ist die Relaxationszeit unsicher, was anhand der angegebenen Unsicherheit aus der Regression ersichtlich wird.

Nicht unerwähnt sollte bleiben, dass sich der Verlauf in Abbildung 3.4 von dem Verlauf in Abbildung 3.5 unterscheidet, obwohl die CSV-Datei, mit der der Plot erstellt wurde, der Oszilloskopaufnahme entspricht.

Die Bestimmung der Diffusionskonstante ergab

$$D = (2,622 \pm 0,134) \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}.$$

Die relative Abweichung vom Literaturwert [6] bei 25 °C

$$D_{\text{Lit.}} = (2,570 \pm 0,022) \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

beträgt nur etwa $(2 \pm 10) \%$.

Der über die Diffusionsmessung erhaltene Wert des Molekülradius beträgt $R = (0,891 \pm 0,049) \text{ \AA}$. Über das Modell einer hexagonal dichtesten Kugelpackung ergibt sich der Wert $R = 1,743 \text{ \AA}$. Ein Literaturwert des Molekülradius von Wasser wird etwa in Ref. [7] angegeben als $R = 1,4 \text{ \AA}$.

Die Abweichung des über die NMR-Messung gemessenen Molekülradius könnte die oben genannten Ursachen haben.

Bei der Berechnung des Radius in dem Modell der hexagonal dichtesten Kugelpackung weicht der berechnete Wert vom Literaturwert nach oben ab. Ein möglicher Grund dafür ist der Fakt, dass Wassermoleküle nicht kugelförmig sind sondern gewinkelte Ketten aus den Atomen Wasserstoff und Sauerstoff. Es zeigt sich, dass das HCP-Modell keine gute Näherung ist.

Literaturverzeichnis

- [1] Finke. Messung von diffusionskonstanten mittels gepulster kernspinresonanz. 3, 4, 5
- [2] U.S. National Library of Medicine National Center for Biotechnology Information. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/962#section=Top>; abgerufen am 25.11.2019. 15
- [3] U.S. Department of the Interior. https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/water-density?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects; abgerufen am 25.11.2019. 16
- [4] K. Krynicky. Proton spin-lattice relaxation in pure water between 0°C and 100°C. *Physica*, 32, 1966. 17
- [5] D. C. Chang et. al. Spin echo studies on cellular water. *Nature*, 235, 1972. 17
- [6] Jui H. Wang. Self-diffusion coefficient of water. *T. J. Phys. Chem.*, 1965. 17
- [7] J. S. D'Arrigo. Screening of membrane surface charges by divalent cations: an atomic representation. 1978. 17