

VERSUCH NUMMER 49

Messung von Diffusionskonstanten mittels gepulster Kernspinresonanz

Patrick Schmidt
patrick7.schmidt@udo.edu

Karl Schiller
karl.schiller@udo.edu

Durchführung
17. Dezember 2018

Abgabe
27. Januar 2019

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	3
2	Theorie	3
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	7
2.6	Spinrelaxation einer flüssigen Probe	8
2.7	Bestimmung der Relaxationszeit T_1	9
3	Durchführung	10
3.1	Versuchsaufbau	10
3.2	Messung von T_1	11
3.3	Messung von T_2	11
3.4	Messung der Diffusionskonstanten	12
3.5	Messung der Viskosität	12
4	Auswertung	13
4.1	Justage der Apparatur	13
4.2	Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit	13
4.3	Bestimmung der transversalen Relaxationszeit	14
4.3.1	Meiboom-Gill-Methode	15
4.3.2	Carr-Purcell-Methode	16
4.4	Bestimmung der Halbwertsbreite	18
4.5	Bestimmung der Diffusionskonstante	20
4.6	Bestimmung der Viskosität	20
4.7	Bestimmung des Molekülradius	21
5	Diskussion	22
	Literatur	23

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 γ das gyromagnetische Verhältnis des Kerns, 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 μ_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

$$\omega_L = \gamma B_0 \quad (1)$$

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

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

welche die zeitliche Entwicklung der Probenmagnetisierung beschreiben.

2.2 Hochfrequent-Einstrahlungsvorgänge

Als Auslenkung der Probenmagnetisierung aus ihrer Gleichgewichtslage wird ein Hochfrequenzfeld \vec{B}_{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 ω_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 ω um \vec{B}_0 rotiert. Im neuen System $\{x', y', z'\}$ ist \vec{B}_{HF} zwar konstant (o.B.d.A. in x' -Richtung), jedoch sind die Einheitsvektoren zeitabhängig, sodass die Differentialgleichung zur Präzession die Gestalt

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

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}_{eff} , was eine Änderung der z -Komponente von \vec{M} bedeutet. Für $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_1$ präzidiert 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° -Impuls 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° aus der \vec{B}_0 -Richtung gedreht, präzidiert 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 $(\gamma dG)^{-1}$ (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° -Puls die Magnetisierung in die \vec{y}' -Richtung des rotierenden Koordinatensystems wie in Abbildung 1 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 1 b) angedeutet. Nach der Zeit $T_{\Delta B}$ ist praktisch keine transversale Magnetisierung messbar.

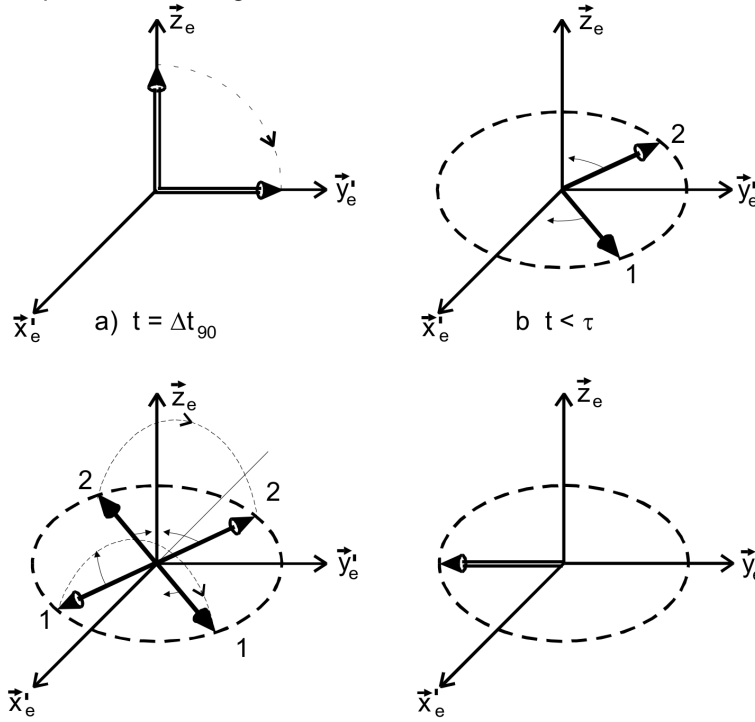


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Spin-Echo-Verfahrens im zeitlichen Verlauf [1, S. 9].

Aus diesem Grund wird nach einer einstellbaren Zeit τ ein 180° -Puls auf die Probe gegeben, welcher die Spins wieder in die $\vec{x}'\vec{y}'$ -Ebene dreht, wie in Abbildung 1 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 2τ eine transversale Magnetisierung in die entgegengesetzte Richtung messen (siehe Abbildung 1 d)). Dieses Echo wird Hahn-Echo genannt. In Abbildung 2 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 Eingangsimpuls 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° -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 τ die Relaxationszeit T_2 bestimmen lässt.

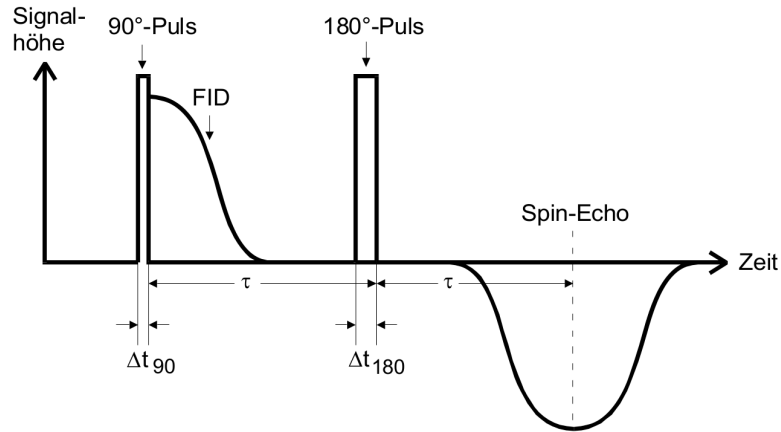


Abbildung 2: Darstellung des Signalverlaufs des SEV [1, S. 9].

2.5 Die Carr-Purcell und Meilboom-Gill Methode

Die *Carr-Purcell-Methode* (CPM) verwendet nach einem 90°-Impuls eine Reihe von 180°-Impulsen im Abstand 2τ , die jeweils zu einer nachfolgenden Fokussierung der transversalen Magnetisierung führen. Ein schematischer Signalverlauf ist in Abbildung 3 dargestellt. Diese

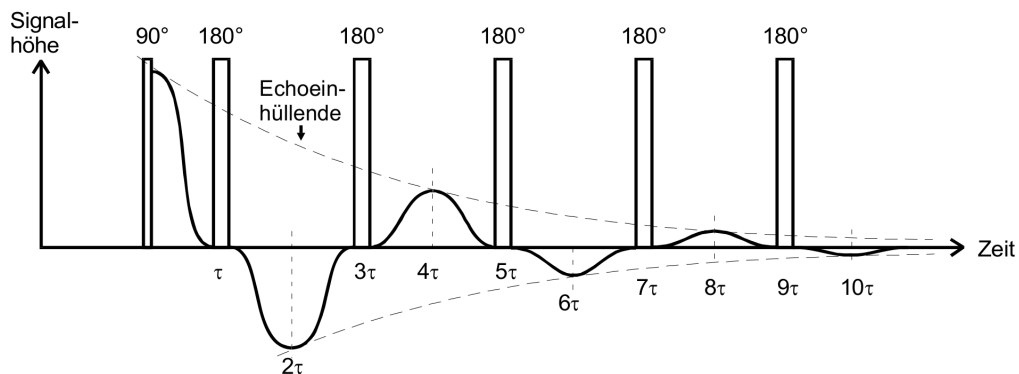


Abbildung 3: Darstellung des Signalverlaufs bei der CPM [1, S. 11].

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°-Impulse. 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).

Diese Problematik wird in der *Meilboom-Gill-Methode* (MGM) umgangen. Wie bei der CPM folgen auf einen 90°-Impuls mehrere 180°-Impulse. Hier wird jedoch die Schwingung in den 180°-Impulsen um 90° gegen die 90°-Impulse 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°-Impulse nun nicht exakt eingestellt, wird der Fehler δ durch den darauf folgenden Impuls wieder ausgeglichen. In Abbildung 4 ist dieser Ausgleichprozess schematisch dargestellt. Abbildung 4 a) zeigt zwei exemplarische Spins, die nach dem

ersten 180° -Impuls nicht exakt in die $\vec{x}'\vec{y}'$ -Ebene gedreht wurden. Somit ist gemessene transversale Magnetisierung nach Abbildung 4 b) zu klein. Werden die Spins in Abbildung 4 c) bei einem zweiten 180° -Impuls 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.

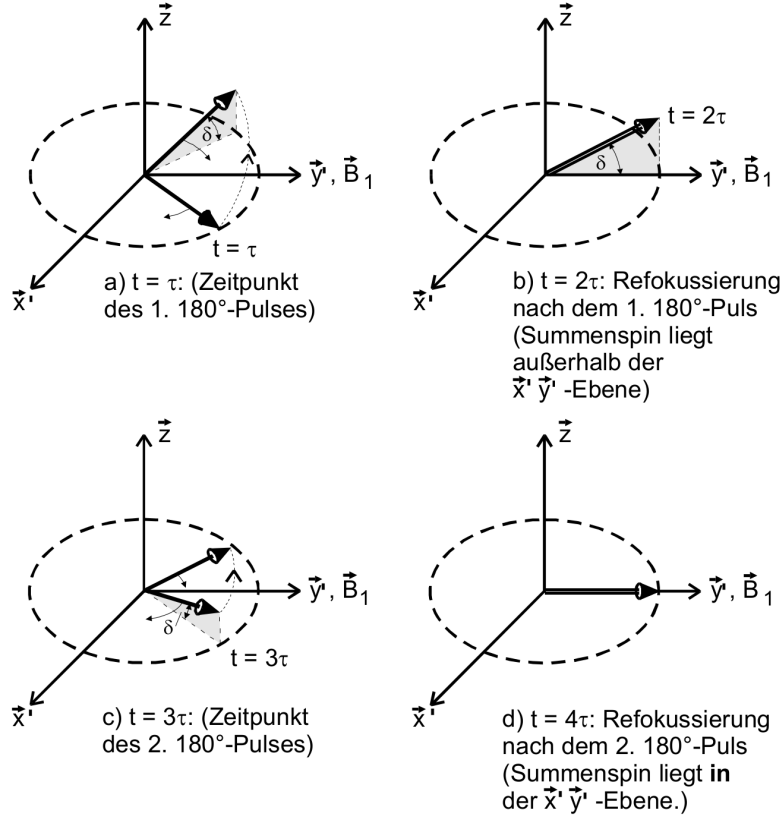


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Refokussierung bei der MGM [1, S. 12].

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. 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, dass 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 τ die in Abschnitt 2.5 eingeführte Zeit zwischen dem 90° - und dem 180° -Impuls. 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° -Impuls 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 τ dreht ein 90° -Impuls 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 τ gemessen, lässt sich aus diesem Zusammenhang T_1 bestimmen.

3 Durchführung

3.1 Versuchsaufbau

In Abbildung 5 ist das Prinzip des verwendeten Versuchsaufbaus dargestellt. Die Probe

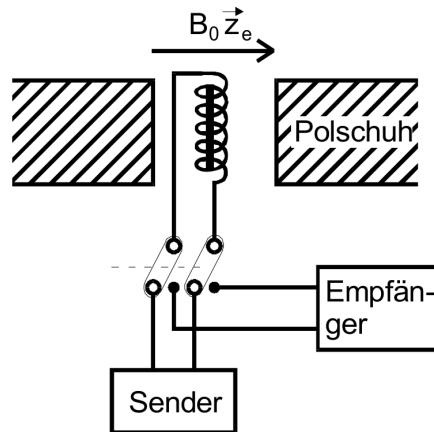


Abbildung 5: Prinzip des Versuchsaufbaus [1, S. 7].

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 6 dargestellt verwendet, dessen NMR-Spektrometer bereits richtig verkabelt ist. Vor Beginn der Messung

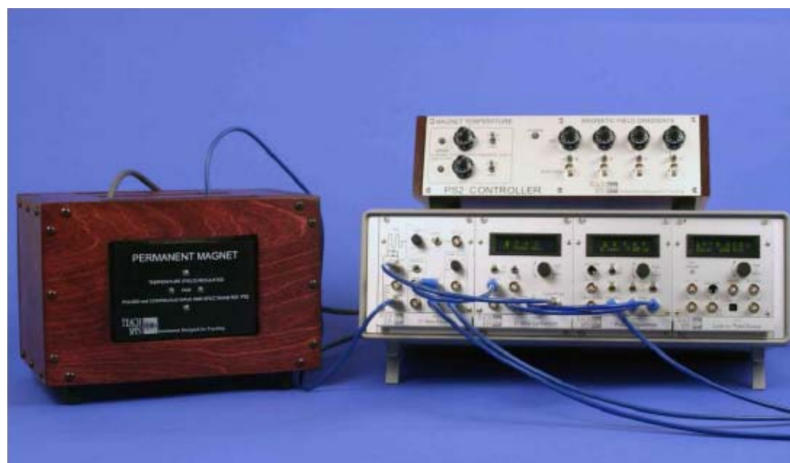


Abbildung 6: Die Teachspin-Apparatur [1, S. 17].

müssen nachfolgend beschriebene Parameter einjustiert werden. Für diese Justage wird eine Wasserprobe verwendet, die paramagnetische Zentren zur Verkürzung der Relaxationszeiten

enthält. 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 $2\mu\text{s}$, 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° -Impuls darstellt. Schließlich muss die Wiederholzeit P mindestens 2τ 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.

3.2 Messung von T_1

Die Pulslänge B wird auf die justierte Zeit des 90° -Impulses eingestellt und die Pulslänge A auf die doppelte Zeitspanne. Hinter dem 180° -Impuls darf kein merklicher FID auftreten. Vermessen wird die Höhe des am 90° -Impulses auftretenden Signals in Abhängigkeit vom Pulsabstand τ mit Hilfe des Oszilloskops.

3.3 Messung von T_2

Die Pulslängen A und B der vorherigen Messung werden vertauscht und die Anzahl an 180° -Impulsen sinnvoll eingestellt. Zunächst wird das in Abbildung 3 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 2.6 muss T_2 klein gegen T_D sein. Dies ist erfüllt, wenn bei Variation von τ keine Veränderung im Abklingverhalten der Spin-Echoamplitude erkennbar ist.

3.4 Messung der Diffusionskonstanten

Die Echoamplitude wird in Abhängigkeit der Zeit τ vermessen. Leider ist der Feldgradient G nicht bekannt, sodass ein künstlicher Gradient in die \hat{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.

3.5 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

$$\eta(T) = \rho \alpha (t - \delta) \quad (7)$$

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

Tabelle 1: Apparative Korrektur in Abhängigkeit von der Durchflusszeit.

t / s	δ / 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

4 Auswertung

4.1 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 ω_L , die Pulslänge Δt_{90} und die Referenzphase ϕ 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.

4.2 Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit

Zur Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit T_1 wurde die in der Spule induzierte Spannung und der Pulsabstand τ zwischen 180° - und 90° -Puls gemessen. Die aufgenommenen Daten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Werte zur Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit T_1 .

t / ms	U / mV	t / ms	U / mV	t / ms	U / mV
1,0	642,50	28,90	597,50	1172,3	101,25
1,4	632,50	40,50	592,50	1639,9	-61,25
2,0	631,25	56,70	585,62	2295,9	-207,50
2,7	628,75	79,40	561,88	3214,3	-346,25
3,8	625,00	111,10	538,75	4500,0	-476,25
5,4	618,75	155,60	516,25	6300,0	-572,50
7,5	612,50	217,80	475,62	8819,8	-640,00
10,5	610,00	309,40	425,00	7550,0	-607,50
14,8	603,75	426,90	367,00	7000,0	-598,75
		597,60	294,75	9500,0	-642,50

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

$$U_0 = -(622 \pm 3) \text{ mV}$$

$$T_1 = (2037 \pm 29) \text{ ms}$$

In Abbildung 7 sind Messwerte, sowie die Regression graphisch dargestellt.

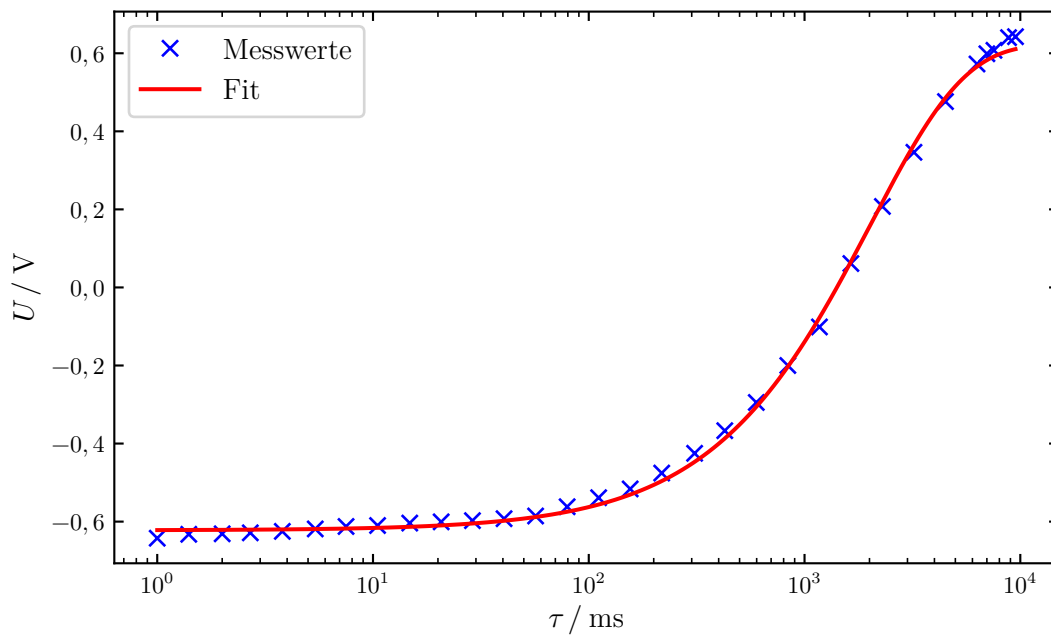


Abbildung 7: Graphische Abbildung der Messwerte und der Regression der longitudinalen Relaxationszeit.

4.3 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:

$$x = -1,44$$

$$y = -4,95$$

$$z = +3,43$$

$$z^2 = +3,06$$

Zudem beträgt die Lamor-Frequenz $\omega_L = 21,711\,79\text{ MHz}$, während die Referenzphase und die 90° -Pullslänge auf

$$\phi = 60^\circ$$

$$\Delta t_{90} = 4,40\,\mu\text{s}$$

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

4.3.1 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 8 ist die Sequenz der Messung aufgeführt. Um die transversale Relaxationszeit T_2 zu be-

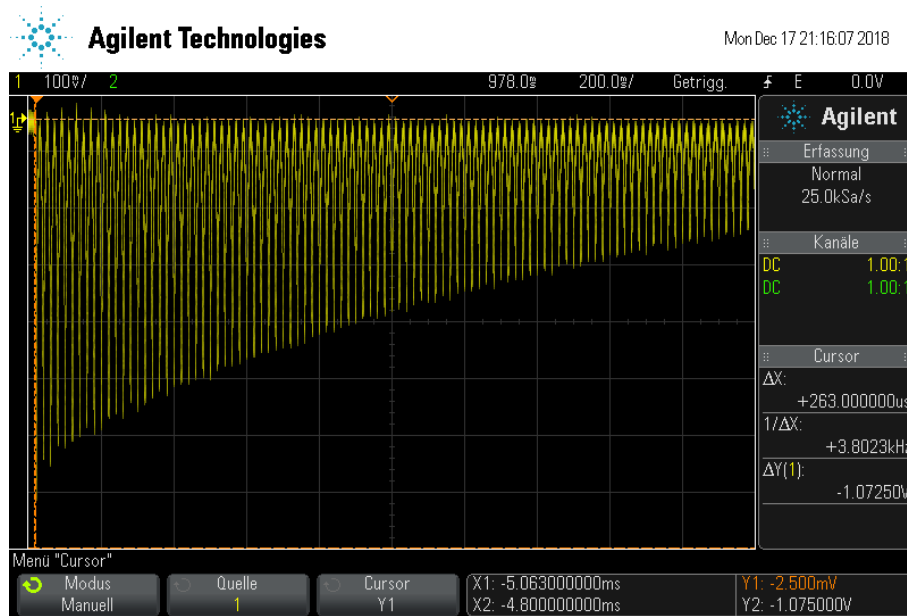


Abbildung 8: Aufnahme der Meiboom-Gill-Methode mit eingestelltem Pulsabstand.

Tabelle 3: Werte zur Bestimmung der transversalen Relaxationszeit T_2 .

t / ms	U / mV	t / ms	U / mV	t / ms	U / mV
-1,0	-21,11	6,0	-97,74	13,0	-49,50
0,0	-644,23	7,0	-65,33	14,0	-81,41
1,0	-430,91	8,0	-57,29	15,0	-113,83
2,0	-286,44	9,0	-25,38	16,0	-166,09
3,0	-238,20	10,0	-21,11	17,0	-234,18
4,0	-181,92	11,0	-17,09	18,0	-306,79

rechnen werden die Minima mit der Funktion `find_peaks` des Pythonpakets `scipy.signal`

bestimmt und sind in Tabelle 3 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

$$U_0 = -(588 \pm 3) \text{ mV}$$

$$T_2 = (1,657 \pm 0,017) \text{ s.}$$

Regression und ermittelte Extrema der induzierten Spannung in Abhängigkeit des Zeitabstands der Pulse ist in Abbildung 9 dargestellt.

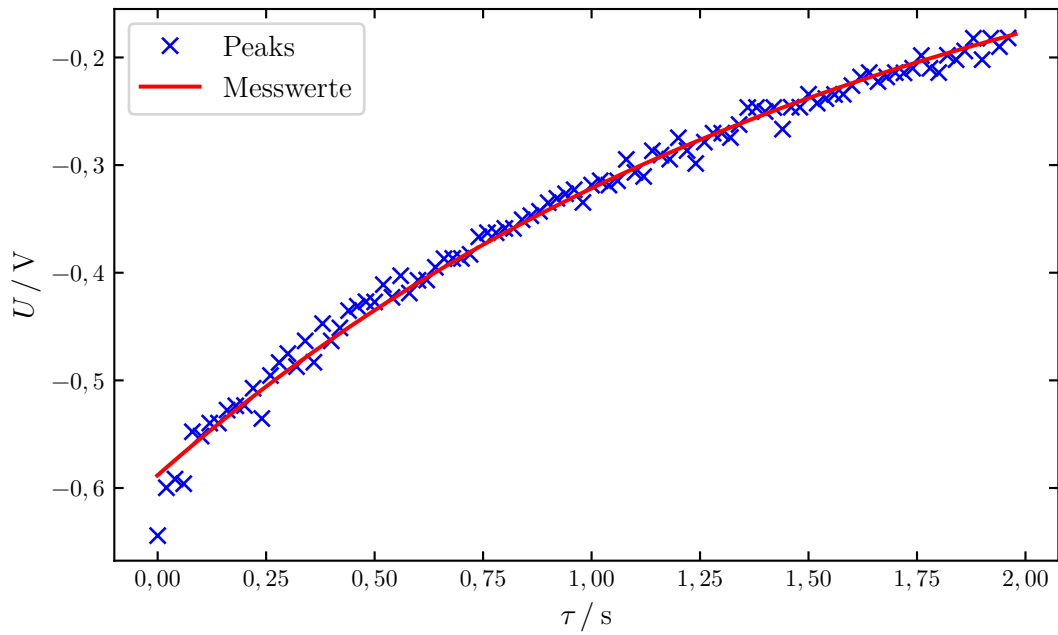


Abbildung 9: Graphische Darstellung der Minima der 180°-Peaks.

4.3.2 Carr-Purcell-Methode

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

$$x = -0,84$$

$$y = -4,92$$

$$z = +3,72$$

$$z^2 = +2,84$$

Zudem wurde die Larmor-Frequenz auf $\omega_L = 21,712\,23 \text{ MHz}$ verwendet. Die aufgenommene Sequenz ist in Abbildung 10 dargestellt. Des Weiteren ist in Abbildung 11 die Pulssequenz für einen deutlich größeren Zeitintervall dargestellt. Eine quantitative Auswertung des

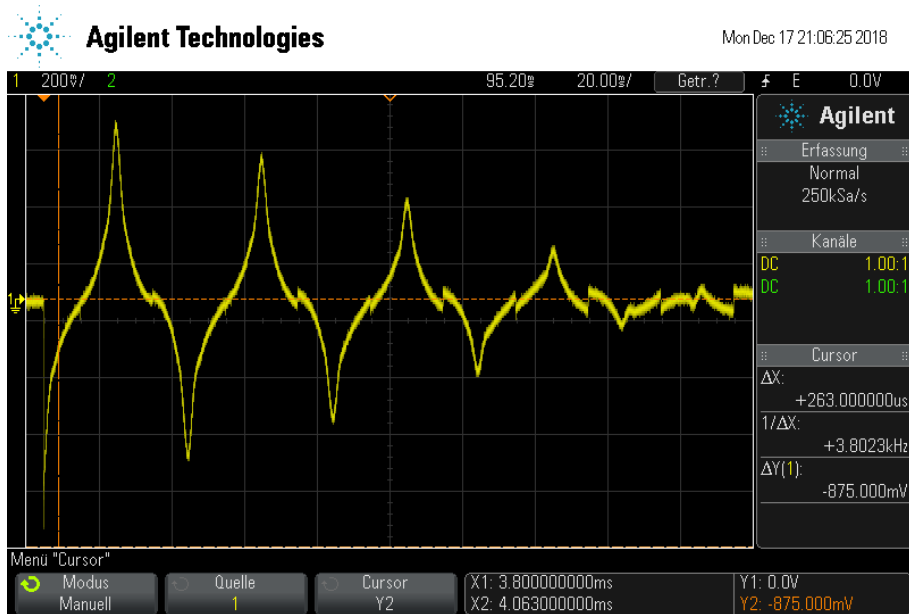


Abbildung 10: Am Oszilloskop aufgenommene Sequenz der Carr-Purcell-Methode.

Pulshöhen in Abbildung 10 wäre möglich, jedoch nicht sinnvoll. Wie im Theorieabschnitt 2.5 dargelegt tritt hier bei nicht exakt eingestellter Länge des 180° -Impulses eine systematische Abweichung auf, weil die Magnetisierung nicht exakt um 180° 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° -Impulses ist klar in Abbildung 11 zu erkennen. Für einen größeren Zeitraum addieren sich die Zeitabweichungen des 180° -Impulses 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.

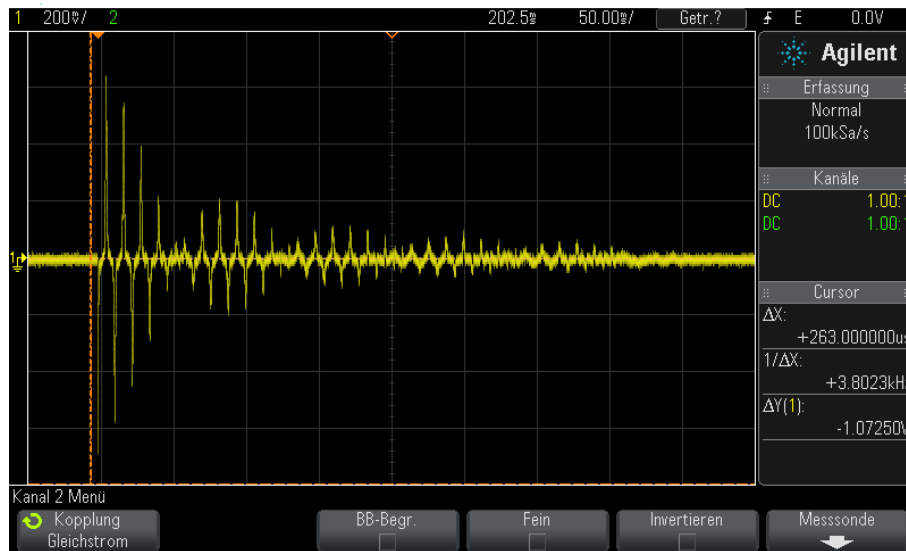


Abbildung 11: Am Oszilloskop aufgenommene Carr-Purcell-Methode für einen längeren Zeitraum.

4.4 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 τ Werte berechnet. Graphisch ist die durch die Messung bestimmte Halbwertsbreite in Abbildung 12 durch die rote gestrichelte Linie gekennzeichnet. Zur Referenz ist in 13 das zugehörige Bild der Sequenz am Oszilloskop zu sehen. Dabei beträgt der Wert für die Halbwertsbreite

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

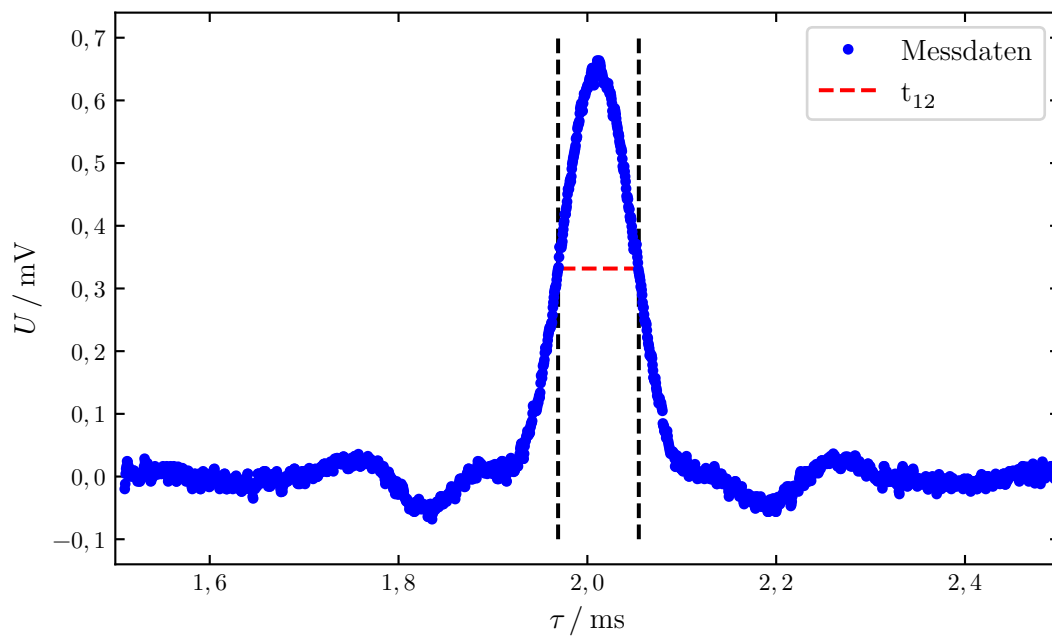


Abbildung 12: Messung eines Spin-Echos und Bestimmung der Halbwertsbreite.

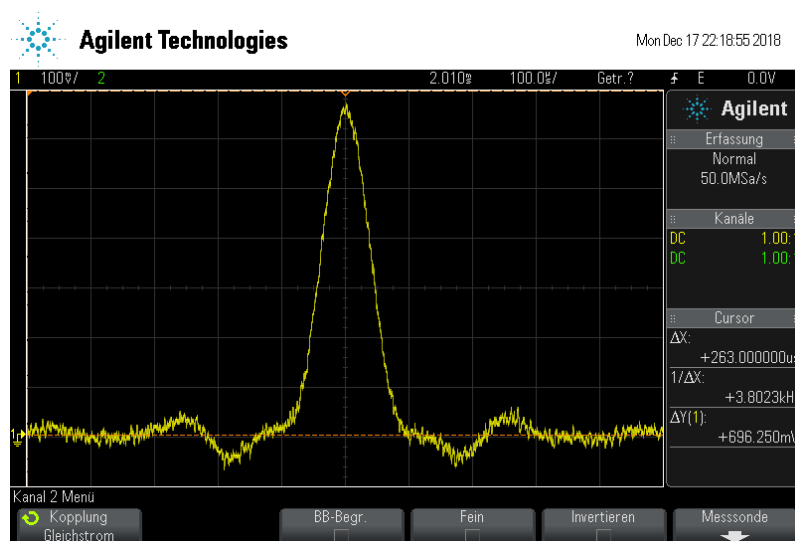


Abbildung 13: Sequenzbild des Spin-Echos zur Bestimmung der Halbwertsbreite.

4.5 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 4. Grapisch dargestellt ist in Abbildung 14

Tabelle 4: Werte zur Bestimmung der Diffusionskonstante.

t / ms	U / mV	t / ms	U / mV	t / ms	U / mV
1	646,25	8	433,75	15	88,75
2	633,75	9	377,50	16	65,00
3	623,75	10	318,75	17	42,50
4	598,75	11	261,25	18	38,75
5	575,00	12	203,75	19	31,25
6	541,25	13	152,50	20	26,25

das erste Echo in Abhängigkeit der Pulsabstände und die Regression zur Bestimmung der Diffusionskonstante. Als Fitparameter ergeben sich:

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

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

4.6 Bestimmung der Viskosität

Die Viskosität wird durch die Funktion

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

verwendet. 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 5 ist durch eine lineare Regression ein Wert von

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

bestimmt 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

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

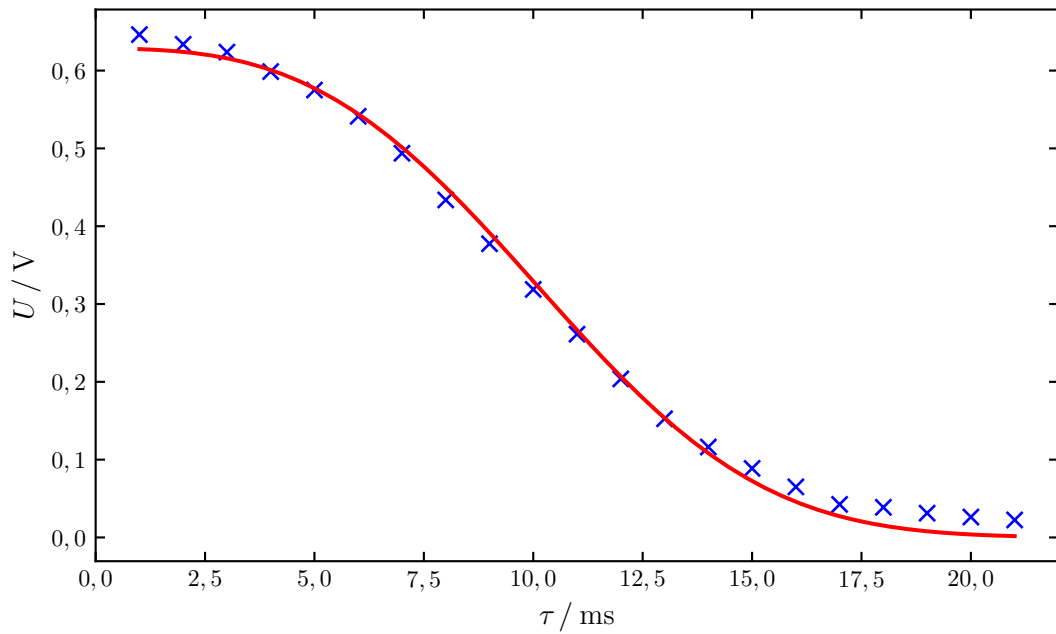


Abbildung 14: Erstes Echo U in Abhängigkeit vom Pulsabstand τ und Regression zur Bestimmung der Diffusionskonstanten D .

Tabelle 5: Werte zur Bestimmung der Referenzzeit δ .

t / s	δ / s
600	1,2
700	0,9
800	0,7

4.7 Bestimmung des Molekylradius

Der Molekylradius 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 $\rho = 997,04 \text{ kg/m}^3$ [6] ergibt sich der Molekylradius

$$r_{\text{hcp}} = 1,44 \text{ \AA}.$$

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

$$r_{\text{vdW}} = \left(\frac{3kT_k}{128\pi P_k} \right)^{\frac{1}{3}} = 2,11 \text{ \AA}.$$

Dabei ist $T_k = 647,05 \text{ K}$ und $P_k = 22,04 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ [2].

5 Diskussion

Um in geringerer Zeit die Apparatur auf die Probe justieren zu können, wurde eine Wasserprobe mit paramagnetischen Zentren verwendet. Diese hatte jedoch deutlich andere Abmessungen als die eigentliche Wasserprobe und ragte aus dem homogenen Bereich des Magnetfeldes heraus. Eine aufgrund dessen auftretende systematische Abweichung der Messwerte ist in der Auswertung nicht berücksichtigt worden.

Ebenso sitzt die Probe nicht fest in einer Halterung, sondern ist bewegbar, was dazu führt, dass die Position der Probe im Magnetfeld geändert wird und somit durch eine experimentelle Inhomogenität das Signal stört.

Die Auswertung der Messungen von T_1 und T_2 lieferten folgende Ergebnisse:

$$T_1 = (2,037 \pm 0,029) \text{ s}$$

$$T_2 = (1,657 \pm 0,017) \text{ s}$$

Es zeigt sich, dass $T_1 > T_2$ gilt, was zum Beispiel am der Diffusion der Ladungsträger liegen kann (die gering ist, aber nicht verschwindet und somit T_2 reduziert). Des Weiteren sind die Parameter für z.B. die Feldspulen vor jeder Messung kalibriert worden, sodass es hier auch zu Inkonsistenzen kommen kann. Nach Aussage der Quelle [8] hängen die einzelnen Relaxationszeiten unter anderem von der Reinheit des Wassers ab. Reines Wasser hat der Website zu Folge Relaxationszeiten von $T_1 = 4 \text{ s}$ bzw. $T_2 = 2 \text{ s}$. Beim Vergleich mit den experimentell bestimmten Werten fällt auf, dass der Wert für T_2 mit einer Abweichung von 17,1 % relativ nahe an diesem Wert liegt. Ebenso zeigt die vergleichsweise hohe Abweichung von T_1 um 49,1 %, dass hier experimentelle Ungenauigkeiten (wie z.B. eine Fehlkalibration des Versuchsaufbaus) aufgetreten sein müssen.

Aus der Formel der Regression von T_1 wurde der Term $+U_1$ nicht zur Regression herangezogen, da er die Fitparameter in sofern verändert hat, dass sie eine Verschlechterung darstellten.

Die Bestimmung der Viskosität η birkt die Unsicherheit, dass die Raumtemperatur nur schätzungsweise bestimmt wurde. Zudem ist die Zeitmessung durch eine Stoppuhr durch Menschliche Unsicherheiten verfälscht und somit keine exakte Messung. Eine mechanische-/elektronische Messung würde die Messung deutlich verbessern.

Um die Bestimmung des Molekülradius zu überprüfen, wird die Berechnung mit Hilfe der zuvor bestimmten Diffusionskonstante und der Viskosität jeweils mit den in Abschnitt 4.7

berechneten theoretischen Werten verglichen. Bei Annahme einer hcp-Struktur des Wassers weicht der experimentelle Wert um 36,7 % und bei Annahme eines van-der-Waals Gaases am kritischen Punkt um 7,8 % ab.

Literatur

- [1] TU Dortmund. *Versuchsanleitung zu Versuch Nr. 49 Messung von Diffusionskonstanten mittels gepulster Kernspinresonanz*. 2018. URL: <http://129.217.224.2/HOMEPAGE/PHYSIKER/MASTER/SKRIPT/V49.pdf> (besucht am 15.12.2018).
- [2] *Druck und Temperatur am kritischen Punkt für Wasser*. 2019. URL: http://www.wissenschaft-technik-ethik.de/wasser_dichte.html (besucht am 17.01.2019).
- [3] John D. Hunter. „Matplotlib: A 2D Graphics Environment“. Version 1.4.3. In: *Computing in Science & Engineering* 9.3 (2007), S. 90–95. URL: <http://matplotlib.org/>.
- [4] Eric Jones, Travis E. Oliphant, Pearu Peterson u. a. *SciPy: Open source scientific tools for Python*. Version 0.16.0. URL: <http://www.scipy.org/>.
- [5] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. Version 2.4.6.1. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>.
- [6] *Molkulargewicht und Dichte*. 2019. URL: www.spektrum.de/lexikon/chemie/kritischer-punkt/5123 (besucht am 17.01.2019).
- [7] Travis E. Oliphant. „NumPy: Python for Scientific Computing“. Version 1.9.2. In: *Computing in Science & Engineering* 9.3 (2007), S. 10–20. URL: <http://www.numpy.org/>.
- [8] *Questions and Answers in MRI. Size of T1 vs T2*. 2018. URL: <https://mri-q.com/why-is-t1--t2.html> (besucht am 21.01.2019).