

Fortgeschrittenen-Praktikum  
Technische Universität Darmstadt

Betreuer: Dr. Sorin Adrian Lusceac  
Durchführung: 27.04.2009  
Abgabe: 06.05.2009



## Versuch B 3.10

# Magnetische Kernspinresonanz zum Studium der molekularen Dynamik

Oliver Bitterling

  
Mathieu Omet  
([mathieuomet@gmx.de](mailto:mathieuomet@gmx.de))

# Zusammenfassung

In diesem Experiment wird das Verhalten der magnetischen Momente von Kernen in externen Magnetfeldern untersucht. Durch genaue Untersuchung der Magnetisierung, die sich aus den unterschiedlichen magnetischen Momenten aufaddiert und deren Relaxationsverhalten, können wir Rückschlüsse auf molekulare Verhaltensweisen wie Diffusion ziehen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Theoretische Grundlagen der magnetischen Kernspinresonanz/Veruchsaufbau</b>	<b>1</b>
1.1	Magnetisierung im externen Magnetfeld . . . . .	1
1.2	Wechselwirkung mit Hochfrequenz-Feldern . . . . .	1
1.3	Relaxionseigenschaften . . . . .	2
1.4	Wichtige Impulsfolgen zur Bestimmung von $T_1$ und $T_2$ . . . . .	2
1.4.1	Bestimmung von $T_1$ mittels Inversion Recovery . . . . .	2
1.4.2	Bestimmung von $T_2$ mittels Hahn-Echo . . . . .	3
1.4.3	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten . . . . .	3
1.5	Versuchsaufbau . . . . .	3
1.5.1	Bestimmung der Lamor Frequenz . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Versuchsdurchführung und Auswertung</b>	<b>5</b>
2.1	Wasser ( $H_2O$ ) als Probe im homogenen Feld . . . . .	5
2.1.1	Einstellen der grundlegenden Versuchsparameter/FID . . . . .	5
2.1.2	Bestimmung der $90^\circ$ - und $180^\circ$ -Pulslängen . . . . .	6
2.1.3	Inversion-Recovery-Experiment . . . . .	8
2.1.4	Hahn-Echo-Experiment . . . . .	10
2.2	Wasser ( $H_2O$ ) als Probe im Streufeld . . . . .	11
2.2.1	Einstellen der grundlegenden Versuchsparameter . . . . .	11
2.2.2	Stimuliertes-Echo-Experiment und Kalibrierung des Gradienten $g$ . . . . .	12
2.3	Glycerin ( $C_3H_8O_3$ ) als Probe im homogenen Feld . . . . .	13
2.3.1	Einstellen der grundlegenden Versuchsparameter . . . . .	13
2.3.2	Bestimmung der $90^\circ$ - und $180^\circ$ -Pulslängen . . . . .	14
2.3.3	Inversion-Recovery-Experiment . . . . .	16
2.4	Glycerin ( $C_3H_8O_3$ ) als Probe im Streufeld . . . . .	17
2.4.1	Einstellen der grundlegenden Versuchsparameter . . . . .	17
2.4.2	Stimuliertes-Echo-Experiment und Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten . . . . .	17

<b>3 Kritische Diskussion und Ergebnis</b>	<b>19</b>
3.1 Ergebnis . . . . .	19
3.2 Kritische Diskussion . . . . .	19
3.2.1 Fehler allgemein . . . . .	19
3.2.2 Gradientenbestimmung . . . . .	19
3.2.3 Bewertung des gemessenen Selbstdiffusionskoeffizien- ten von Glycerin . . . . .	20
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>21</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>22</b>

# Kapitel 1

## Theoretische Grundlagen der magnetischen Kernspinresonanz/Veruschsaufbau

### 1.1 Magnetisierung im externen Magnetfeld

Kerne mit nicht verschwindendem Kernspin verfügen über ein magnetisches Moment  $\mu$ . Mit diesem als Ansatzpunkt können sie durch ein externes Magnetfeld beeinflusst werden. Ist dieses Feld in  $z$ -Richtung gerichtet, richten sich die magnetischen Momente parallel oder antiparallel zu den Feldlinien aus. Klassisch beschrieben stellt die antiparallele Ausrichtung einen instabilen Gleichgewichtspunkt dar. Daraus ist leicht ersichtlich, dass diese beiden Zustände unterschiedliche Eigenenergien haben (Zeemaneffekt) und der parallele als energetisch günstigere Zustand eine höhere Besetzungszahl aufweist. Diesen Überschuss in positive  $z$ -Richtung bezeichnet man als die Magnetisierung des Materials. Da Symetrieachse und Spinachse des Elektrons nicht miteinander übereinstimmen beginnen die magnetischen Momente und damit die Magnetisierung eine Präzession mit der Lamorfrequenz  $\omega$  um die  $z$ -Achse.

### 1.2 Wechselwirkung mit Hochfrequenz-Feldern

Magnetisierungen wechselwirken mit Hochfrequenz-Feldern, deren Frequenz der Lamorfrequenz entspricht. Mit Hilfe von Impulsen solcher Felder in  $x$ -Richtung ist es möglich, die Magnetisierung in der  $x$ - $z$ -Ebene rotieren zu lassen. Der Rotationswinkel wird hierbei von der Länge des eingestrahnten Impulses bestimmt.

## 1.3 Relaxationseigenschaften

Der Gleichgewichtszustand der Magnetisierung bei angeschaltetem Magnetfeld ist eine volle Magnetisierung in  $z$ -Richtung und keine in  $x$ - oder  $y$ -Richtung. Wird dieser Zustand zum Beispiel durch einen Hochfrequenzimpuls beeinflusst, beginnt das System sofort exponentiell in Richtung seines Gleichgewichtszustandes zu relaxieren.

- Spin-Gitter-Relaxation: Ist die Magnetisierung in  $z$ -Richtung unvollständig, strebt sie, indem sie Energie an die Umgebung abgibt, in einem zeitlichen Prozess, der durch die Relaxationskonstante  $T_1$  beschrieben wird, der Vollmagnetisierung zu.
- Spin-Spin-Relaxation: Magnetisierung in der  $x$ - $y$ -Ebene hat kein statisches Magnetfeld zur Ursache. Deswegen fehlt ihr auch jegliche Vorzugsrichtung. Durch Fluktuationen im Magnetfeld dephasieren die einzelnen magnetischen Momente und die Magnetisierung nimmt über die Relaxationskonstante  $T_2$  ab.

## 1.4 Wichtige Impulsfolgen zur Bestimmung von $T_1$ und $T_2$

Die Magnetisierung der Probe wird mittels des Induktionstroms in einer sie umfassenden Spule gemessen. Dies ist allerdings nur bei Magnetisierung in der  $x$ - $y$ -Ebene möglich. Deshalb, und auch um weitere Stöhereinflüsse auszuschalten, werden bestimmte Impulssequenzen zur Messung verwendet, die im Folgenden detailliert beschrieben werden.

### 1.4.1 Bestimmung von $T_1$ mittels Inversion Recovery

Mittels eines  $180^\circ$ -Impulses wird die Magnetisierung aus der positiven  $z$ -Richtung auf die negative  $z$ -Richtung abgebildet. Diese dem Magnetfeld entgegengesetzte Magnetisierung beginnt sofort in Richtung des Magnetfeldes zu relaxieren. Nach einer Zeit  $t$  wird sie wiederum mittels eines  $90^\circ$ -Impulses auf die  $x$ - $y$ -Ebene abgebildet und dort vermessen. Dieser Messvorgang wird mit variiertem  $t$  mehrmals wiederholt. Aus dem zeitlichen Verlauf der Amplituden sieht man, wie sich die anfangs negative Magnetisierung abbaut und wieder in positive Magnetisierung umschlägt. Der Graph folgt Gleichung 1.1. Aus einem Fit der enthaltenen Messpunkte die Relaxationskonstante  $T_1$  bestimmen.

$$M_x(t) = M_\infty \cdot (1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (1.1)$$

### 1.4.2 Bestimmung von $T_2$ mittels Hahn-Echo

Über der normalen Relaxation der Magnetisierung in der x-y-Ebene liegt eine weitere Dephasierung ausgelöst durch Inhomogenitäten im Magnetfeld. Diese ist meist stärker als die Spin-Spin-Relaxation, deren Einfluss deswegen nicht messbar ist. Deswegen nutzt man die folgende Impulsfolge um den Einfluss der überlagernden Dephasierung zu eliminieren.

Mittels eines  $90^\circ$ -Impulses wird die Magnetisierung auf die x-y-Ebene gedreht. Dort beginnen die einzelnen magnetischen Momente, wegen ihren durch das inhomogene Magnetfeld unterschiedlichen Larmorfrequenzen, auseinanderzulaufen. Nach einer Zeit  $\tau$  wird die Magnetisierung durch einen  $180^\circ$ -Impuls auf der x-y-Ebene gespiegelt. Wegen der Erhaltung des Drehimpulses laufen die einzelnen magnetischen Momente nun wieder zusammen. Nachdem noch einmal die Zeit  $\tau$  verstrichen ist, neutralisiert sich der Einfluss der Dephasierung komplett und man kann eine Magnetisierung messen, die nur durch die Spin-Spin-Relaxation beeinflusst wurde. Durch Variation von  $\tau$  erhält man den exponentiellen Abfall der Magnetisierung. Mittels eines Fits, unter Annahme von Gleichung 1.2, kann man  $T_2$  bestimmen.

$$M(2\tau) = M(0) \cdot e^{-\frac{2\tau}{T_2}} \quad (1.2)$$

### 1.4.3 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Ähnlich wie bei der Hahn-Echo Pulsfolge wird die Magnetisierung durch einen  $90^\circ$ -Impuls auf die x-y-Ebene abgebildet, wo sie zu dephasieren beginnt. Nach einer Zeit  $\tau$  wird wiederum ein  $90^\circ$ -Impuls verwendet, um die Magnetisierung auf die y-z-Ebene abzubilden. Die Moleküle diffundieren, da sie nur von der langsamen Spin-Gitter-Relaxation beeinflusst werden. Nach einer Zeit  $t_m$  wird die Magnetisierung wieder auf die x-y-Ebene abgebildet, wo sie nach einer Zeit  $\tau$  ein Echo bildet.

## 1.5 Versuchsaufbau

Der Hauptteil des Aufbaus besteht aus unserer zu untersuchenden Probe innerhalb einer Spule. Das Ganze ist in einen supraleitenden Elektromagneten eingefasst, welcher das statische Magnetfeld in z-Richtung produziert. Die Spule dient sowohl zur Emission der Hochfrequenzpulse, als auch zur

Messung der Magnetisierung in x–y–Richtung. Diese Daten werden zur Auswertung an ein Spektrometer geleitet, dessen Schema man in Abbildung 9 in der Versuchsanleitung [1] sehen kann.

### 1.5.1 Bestimmung der Lamor Frequenz

Da die Magnetisierung mit der Lamorfrequenz um die z–Achse rotiert, erzeugt sie in unserem Spektrometer oszillierende Signale in x– und y–Richtung. Um den Einfluss der Rotation zu eliminieren und die genaue Lamorfrequenz zu bestimmen, mischt man das empfangene Signal mit einer Referenz–Wechselspannung. Daraus ergeben sich die folgenden Terme.

$$S_x \propto M_\infty \cos[(\omega_L - \omega_{Ref})t] \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (1.3)$$

$$S_y \propto M_\infty \sin[(\omega_L - \omega_{Ref})t] \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (1.4)$$

Durch Einstellen der Frequenz der Referenzspannung  $\omega_{Ref}$  auf die Lamorfrequenz  $\omega_L$  kann die die Magnetisierung in y–Richtung auf konstant Null gesetzt werden, während die Magnetisierung in x–Richtung unabhängig von der Zeit wird. Zusätzlich kann man mit dieser Methode die Lamorfrequenz bestimmen, indem man  $\omega_{Ref}$  so lange variiert, bis die beiden Signale sich wie gewünscht verhalten.

# Kapitel 2

## Versuchsdurchführung und Auswertung

Alle Versuche fanden computergesteuert statt. Dazu wurden jeweils vorgegebene Python-Skripts am PC geladen, deren Einstellungen (z.B. Phase, Anfangs- und Endzeiten, Zeitintervalle, etc.) passend modifiziert und ausgeführt. Da dieser Vorgang bei jedem Versuch durchgeführt wurde, findet er im Folgenden keine Erwähnung mehr.

### 2.1 Wasser ( $H_2O$ ) als Probe im homogenen Feld

#### 2.1.1 Einstellen der grundlegenden Versuchsparameter/FID

Als ersten wurde die Frequenz des Schwingkreises durch Anpassung der Kapazität eingestellt, damit die Anregung in Resonanz geschehen kann. Läge die Frequenz des Schwingkreises etwas daneben, würde die Amplitude der Anregung kleiner sein, als im Resonanzfall.

Um die grundlegenden Versuchsparameter zu bestimmen (Frequenz und Phase), wurden mehrere Freie Induktionszerfälle, kurz FID (Free Induction Decay), gemessen. Dabei wurde die eingestellte Anregungsfrequenz und die Phase so variiert, dass der Realteil der FID-Kurve maximal und der Imaginärteil gleich Null ist. Die FID-Kurve ist in Abbildung 2.1 zu sehen.

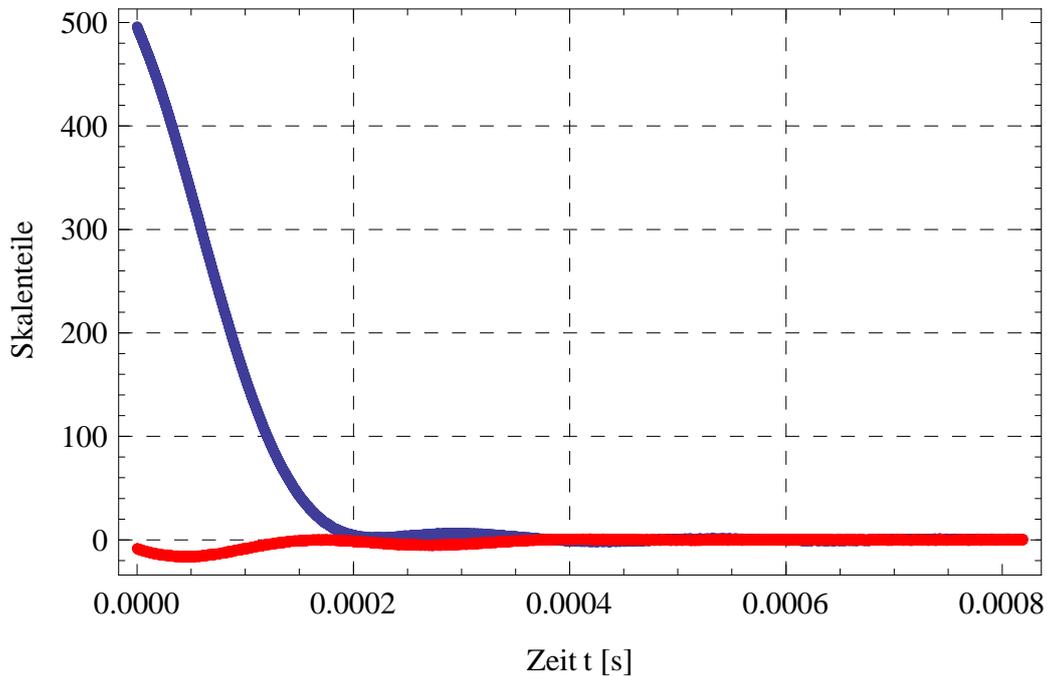


Abbildung 2.1: *FID für Wasser: Aufgetragen sind die Amplituden der Ausgangsspannungen in Skalenteilen über der Zeit  $t$  [s]. Blau stellt den Real-, rot den Imaginärteil da.*

Da aus Zeitgründen nur etwa 10 Versuche vorgenommen wurden die Werte bestmöglich einzustellen, gab man sich mit der Schwankung des Imaginärteils zufrieden und nahm ihn in entsprechenden Schranken als konstant Null an.

Es ergab sich eine Frequenz von  $\omega_0 = f = (99.5400 \pm 0.0001) MHz$  und eine Phase von  $+(285 \pm 1)^\circ$ .

### 2.1.2 Bestimmung der $90^\circ$ - und $180^\circ$ -Pulslängen

Um für Wasser geeignete Pulslängen für die  $90^\circ$ - und  $180^\circ$ -Pulse zu bestimmen, wurden automatisiert die Amplituden von FID-Messungen mit vorangegangenen Pulsen unterschiedlicher Länge aufgenommen. Diese sind in Abbildung 2.2 aufgetragen.

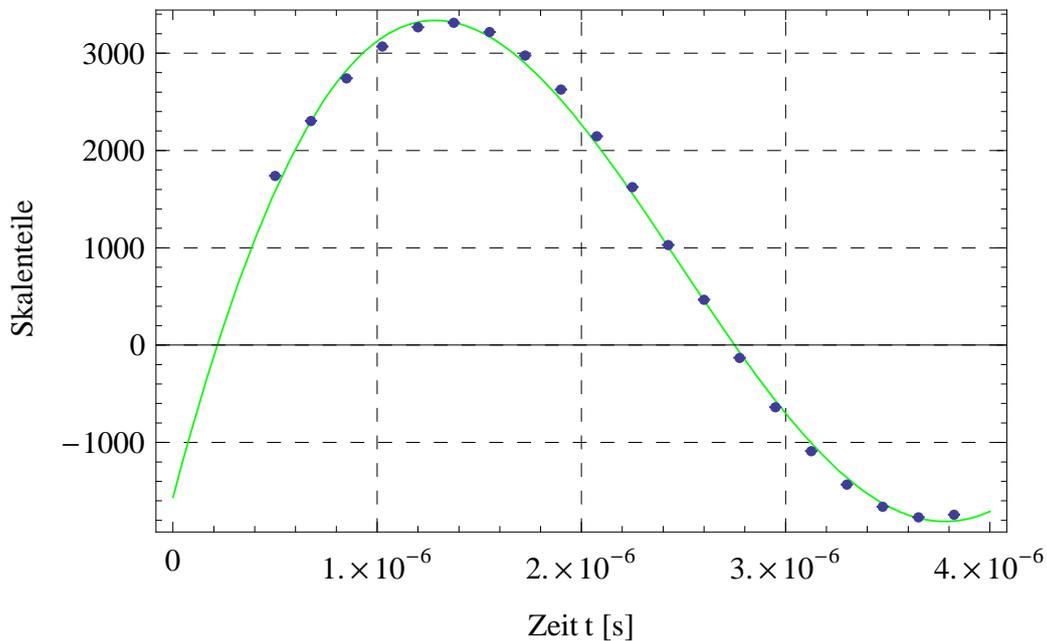


Abbildung 2.2: *Pulsweitenbestimmung für Wasser: Aufgetragen sind die Amplituden der Ausgangsspannungen in Skalenteilen über der Zeit  $t$  [s]. Blau stellt Messpunkte mit Fehler, grün den Fit da.*

Zur genauen Bestimmung des Maximums und des Nulldurchgangs wurde an die Punkte eine Funktion der Form

$$f(x) = (a \cdot \text{Sin}[bx] + c)(d \cdot \text{Exp}[-ex] + f) \quad (2.1)$$

angefittet. Diese Funktion ist eine Sinusfunktion mit einer Exponentialfunktion als Einhüllende. In Wirklichkeit liegt eine Überlagerung von annähernd vielen Sinusfunktionen vor. Da aber Fit mit der Summe vieler Sinusfunktionen unpraktikabel ist, wurde Funktion 2.1 gewählt. Ein weiterer Vorteil ist, dass sie in guter Näherung an die Messwerte im Bereich des Maximums und des Nulldurchgangs angepasst ist. Daher kann das Maximum und der Nulldurchgang über sie bestimmt werden.

Eine andere Alternative wäre, den Bereich um das Maximum mit einer Parabel und den Bereich um den Nulldurchgang linear zu fitten.

Die Bestimmung der beiden Werte fand mit dem Newton-Verfahren in der Algebrasoftware Mathematica statt. Das Ergebnis ist in folgender Tabelle 2.1 zu sehen.

Punkt	Zeit t [s]	Skalenteile
Maximum	$1.283 \cdot 10^{-6}$	3336.5
Nulldurchgang	$2.750 \cdot 10^{-6}$	0

Tabelle 2.1: Werte für Maximum und Nulldurchgang zur Pulslängenbestimmung bei Wasser

Somit ist  $t_{90\text{-Grad-Puls}} = 1.283 \cdot 10^{-6} \text{s}$  und  $t_{180\text{-Grad-Puls}} = 2.750 \cdot 10^{-6} \text{s}$ . Da diese Daten während der Versuchsdurchführung nicht über dieses Verfahren ermittelt werden konnten, wurden sie anhand der aufgenommenen Messpunkte abgeschätzt und zwar mit  $t_{90\text{-Grad-Puls}} = 1.35 \cdot 10^{-6} \text{s}$  und  $t_{180\text{-Grad-Puls}} = 2.72 \cdot 10^{-6} \text{s}$ . Mit den geschätzten Werten weitergerechnet, da diese de facto für die Pulslängen verwendet wurden.

Als Fehler ist im Weiteren die Differenz der beiden Werte angenommen, also  $\Delta t_{90\text{-Grad-Puls}} = 0.067 \cdot 10^{-6} \text{s}$  und  $\Delta t_{180\text{-Grad-Puls}} = 0.03 \cdot 10^{-6} \text{s}$

### 2.1.3 Inversion-Recovery-Experiment

Nun soll  $T_1$ , also die Spin-Gitter-Relaxationszeit, bestimmt werden. Dazu wird auf die Probe eine wie in Kapitel 1.4.1 beschriebene  $180^\circ\text{-}90^\circ$ -Pulsfolge, bei der der zeitliche Abstand der beiden Pulse variiert wird, gegeben und die Amplitude gemessen. Die gemessenen Werte sind in Abbildung 2.3 dargestellt.

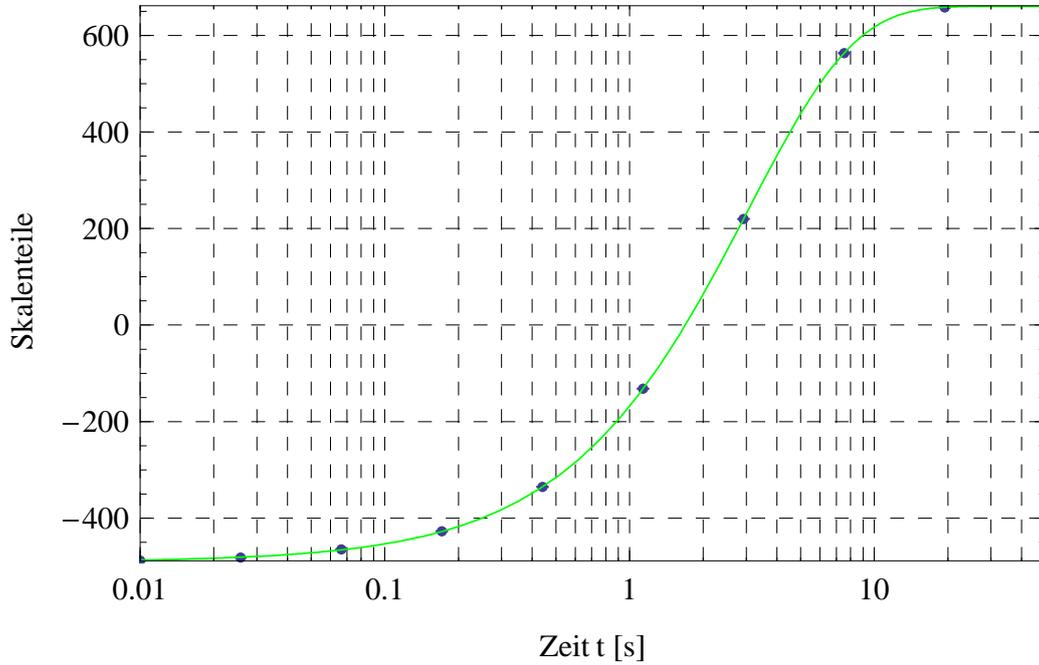


Abbildung 2.3: *Inversion-Recovery für Wasser: Aufgetragen sind die Amplituden der Ausgangsspannungen in Skalenteilen über der Zeit  $t$  [s]. Blau stellt Messpunkte mit Fehler, grün den Fit da.*

Der Verlauf dieser Messwerte wird durch die Funktion

$$M_x(t) = m(1 - p \cdot \text{Exp}[-t/T_1]) \quad (2.2)$$

beschrieben. Mit dieser wurden die Messwerte gefittet. Dabei waren  $m$ ,  $p$  und  $T_1$  die zu bestimmenden Parameter. Das Ergebnis des Fittes ist in folgender Tabelle 2.2 dargestellt.

Parameter	Fitwert	Einheiten
$m$	$660.331 \pm 0.456$	Skalenteile
$p$	$1.7429 \pm 0.0008$	
$T_1$	$3.0426 \pm 0.0047$	s

Tabelle 2.2: *Fitwerte für Inversion-Recovery bei Wasser*

Somit wurde die Spin-Gitter-Relaxationszeit für Wasser bestimmt. Sie beträgt  $T_1 = (3.0426 \pm 0.0047)$  s.

### 2.1.4 Hahn–Echo–Experiment

Nun soll  $T_2$  durch ein Hahn–Echo–Experiment bestimmt werden. Dazu wurde auf die Probe die in Kapitel 1.4.2 beschriebene  $90^\circ$ – $180^\circ$ –Pulsfolge gegeben, bei der die Zeit  $\tau$  zwischen beiden Pulsen variiert wurde. Die Messergebnisse sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

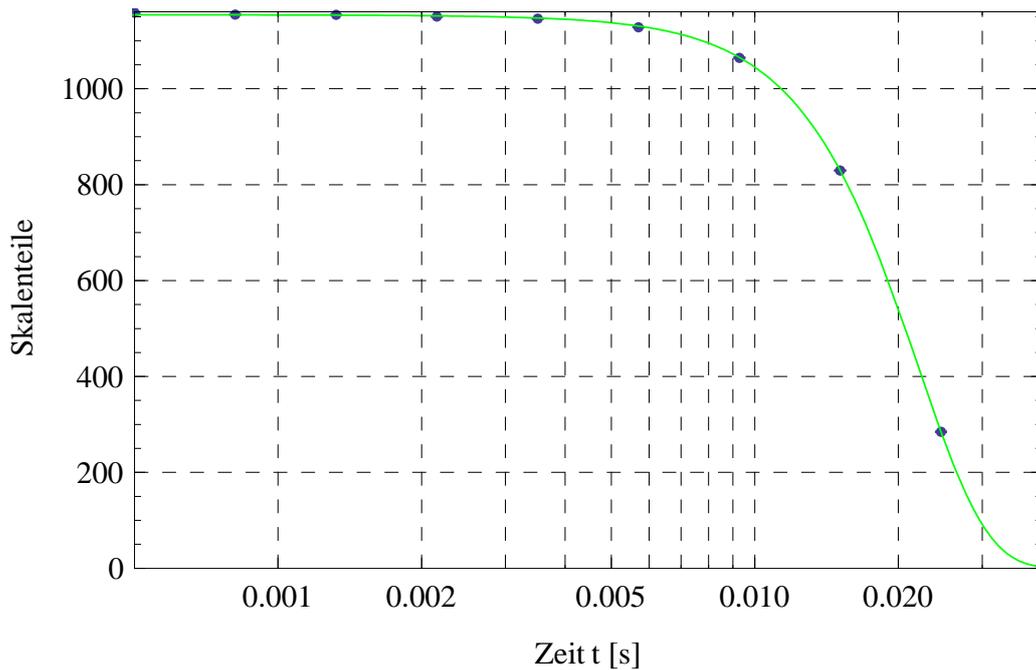


Abbildung 2.4: *Hahn–Echo für Wasser: Aufgetragen sind die Amplituden der Ausgangsspannungen in Skalenteilen über der Zeit  $t$  [s]. Blau stellt Messpunkte mit Fehler, grün den Fit da.*

Die Punkte wurden mit der Funktion

$$M_{x,y}(2\tau) = M_{x,y}(0) \text{Exp} \left( -\frac{2\tau}{T_2} \right) \text{Exp} \left( -\frac{2}{3} \gamma^2 g^2 D \tau^3 \right) \quad (2.3)$$

gefittet. Dabei waren  $M_{x,y}$  und  $g$  die Fitparameter und  $\tau$  die Variable. Die Ergebnisse des Fits sind in folgender Tabelle 2.3 aufgetragen.

Parameter	Fitwert	Einheiten
$M_{x,y}$	$1154.82 \pm 0.74$	Skalenteile
g	$0.03083 \pm 0.00006$	T/m

Tabelle 2.3: *Fitwerte für Hahn-Echo bei Wasser*

Die Zeit  $T_2$  wurde angenommen, dass  $T_2 = T_1 = (3.0426 \pm 0.0047)$ s. Dieses Vorgehen scheint zwar merkwürdig, ist aber wie folgt begründet. Zu erst wurde versucht an die Daten die Funktion

$$M_{x,y}(2\tau) = M_{x,y}(0) \text{Exp} \left( -\frac{2\tau}{T_2} \right) \quad (2.4)$$

zu fitten, doch war dies nicht möglich. Der Grund dafür liegt auf der Hand, die Daten zeigen keinen Verlauf eines exponentiellen Zerfalls. Somit musste der Term für die Selbstdiffusion noch berücksichtigt werden (siehe Gl. 2.3). Dies ergab beim Fit leider einen viel zu hohen Wert für  $T_2$ . Daher wurde die erwähnte Annahme  $T_2 = T_1$  gemacht. Diese Annahme ist durch Gleichung (56) im Anhang der Versuchsanleitung [1] begründet.

Der Selbstdiffusionskoeffizient für Wasser konnte wie folgt bestimmt werden. Die Temperatur wurde über einen temperaturabhängigen Widerstand gemessen. Er betrug  $R = 1081 \pm 1\Omega$ . Über das Datenblatt des Herstellers [2] konnte eine Temperatur der Probe von  $T = 21^\circ\text{C}$  ermittelt werden. Über diese Temperatur konnte dann der Selbstdiffusionskoeffizient bestimmt werden und zwar nach Gleichung (1) des Papers „Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate 1H NMR PFG measurements“ [3]. Es ergab sich ein Wert von  $D = (2,066 \pm 0,013) \cdot 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$ .

## 2.2 Wasser ( $H_2O$ ) als Probe im Streufeld

### 2.2.1 Einstellen der grundlegenden Versuchsparameter

Für die Streufeldmessung wurde die Probe um 10cm im Magnetfeld angeho-ben. Dadurch mussten die Kapazität des Schwingkreises angepasst und die Frequenz und die Phase neu bestimmt werden. Dies geschah über das Hahn-Echo-Verfahren. Die Werte im Streufeld sind  $f = 93.4900 \pm 0.0001 \text{MHz}$  für die Frequenz und  $+(280 \pm 2)^\circ$  für die Phase.

## 2.2.2 Stimuliertes-Echo-Experiment und Kalibrierung des Gradienten g

Da der Selbstdiffusionskoeffizient der Wasserprobe bereits bekannt war (vgl. Kapitel 2.1.4), konnte mit dem stimulierten Echo der Gradient ermittelt werden.

Dazu wurden Pulse, wie in Kapitel 1.4.3 beschrieben, genutzt. Um die Zeit  $t_e$  zu ermitteln, wurde  $t_e$  so lange manuell geändert, bis die Amplitude des Echos auf die Hälfte des maximalen Wertes gefallen war. Danach wurde noch die maximale Zeit  $t_m$  ermittelt, in dem  $t_m$  manuell so eingestellt wurde, dass die Amplitude des Echos nicht mehr vom Untergrundrauschen zu trennen war. In diesem Fall ergaben sich  $t_e = (380 \pm 20)\mu s$  und  $t_m = (2000 \pm 20)\mu s$ . Mit diesen Einstellungen wurden dann automatisiert 11 Messpunkte aufgenommen. Diese sind in Abbildung 2.5 abgebildet.

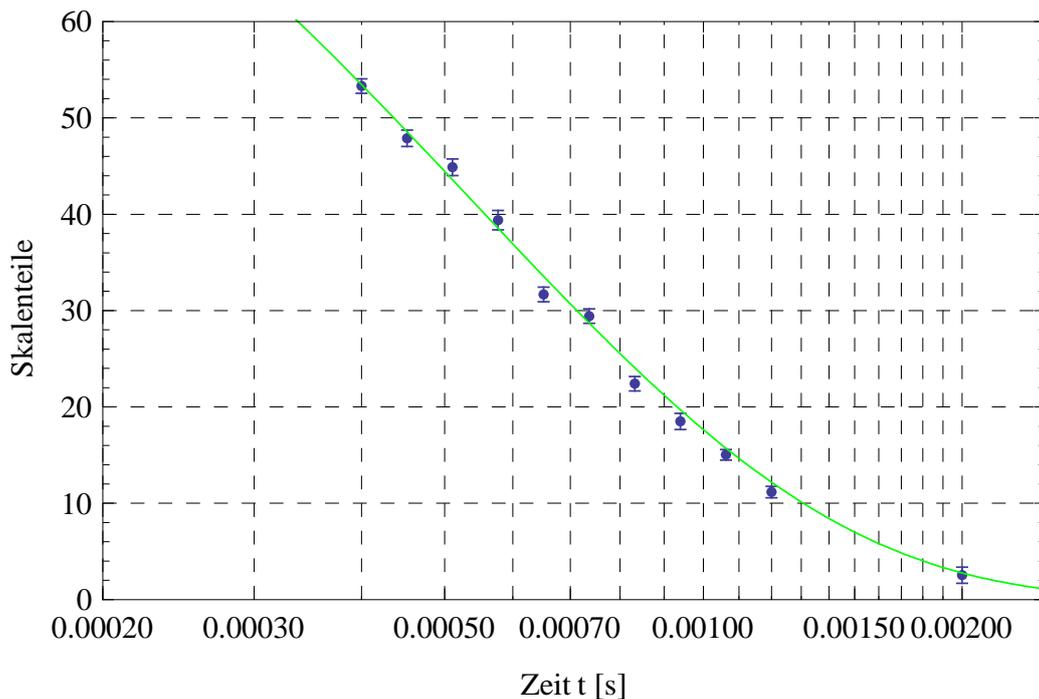


Abbildung 2.5: *Stimmuliertes-Hahn-Echo Wasser: Aufgetragen sind die Amplituden der Ausgangsspannungen in Skalenteilen über der Zeit t [s]. Blau stellt Messpunkte mit Fehler, grün den Fit da.*

Die Messwerte wurden mit der Funktion

$$S(t_m) = S_0 \text{Exp} \left( -Dg^2\gamma^2 t_e^2 \left( t_m + \frac{2}{3}t_e \right) - \frac{t_m}{T_1} \right) \quad (2.5)$$

gefittet. Dabei waren  $T_1$ ,  $D$ ,  $\gamma$  und  $t_e$  bekannt,  $S_0$  und  $g$  Parameter und  $t_m$  die Variable. Die Ergebnisse des Fits sind in folgender Tabelle 2.4 dargestellt.

Parameter	Fitwert	Einheiten
$S_0$	$191.1 \pm 8.5$	Skalenteile
$g$	$9.523 \pm 0.132$	T/m

Tabelle 2.4: *Fitwerte für stimuliertes Hahn-Echo bei Wasser*

## 2.3 Glycerin ( $C_3H_8O_3$ ) als Probe im homogenen Feld

Im Folgenden soll nun eine Glycerinprobe untersucht und deren  $T_1$  und im Folgekapitel der Selbstdiffusionskoeffizient  $D$  bestimmt werden.

### 2.3.1 Einstellen der grundlegenden Versuchsparameter

Zunächst wurde ganz analog zu dem Vorgehen, das in Kapitel 2.1.1 beschrieben wurden die Kapazität des Schwingkreises angepasst und mehrere FIDs gemessen, um die Frequenz und die Phase zu ermitteln. Abbildung 2.6 zeigt die Messwerte für eine Frequenz  $f = (99.5414 \pm 0.0001) \text{MHz}$  und einer Phase von  $+(292 \pm 2)^\circ$ .

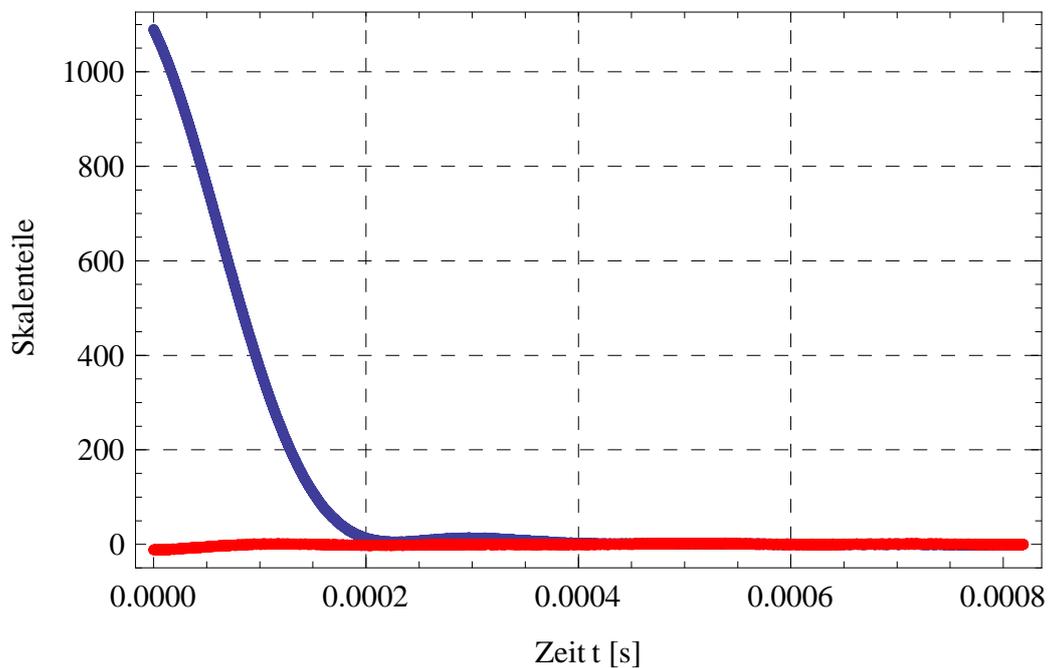


Abbildung 2.6: *FID für Glycerin: Aufgetragen sind die Amplituden der Ausgangsspannungen in Skalenteilen über der Zeit  $t$  [s]. Blau stellt den Real-, rot den Imaginärteil da.*

### 2.3.2 Bestimmung der $90^\circ$ - und $180^\circ$ -Pulslängen

Weiterhin wurden die Längen der  $90^\circ$ - und  $180^\circ$ -Pulse bestimmt. Das Vorgehen entsprach dem in Kapitel 2.1.2 Beschriebenem. Abbildung 2.7 zeigt die aufgenommenen Messwerte.

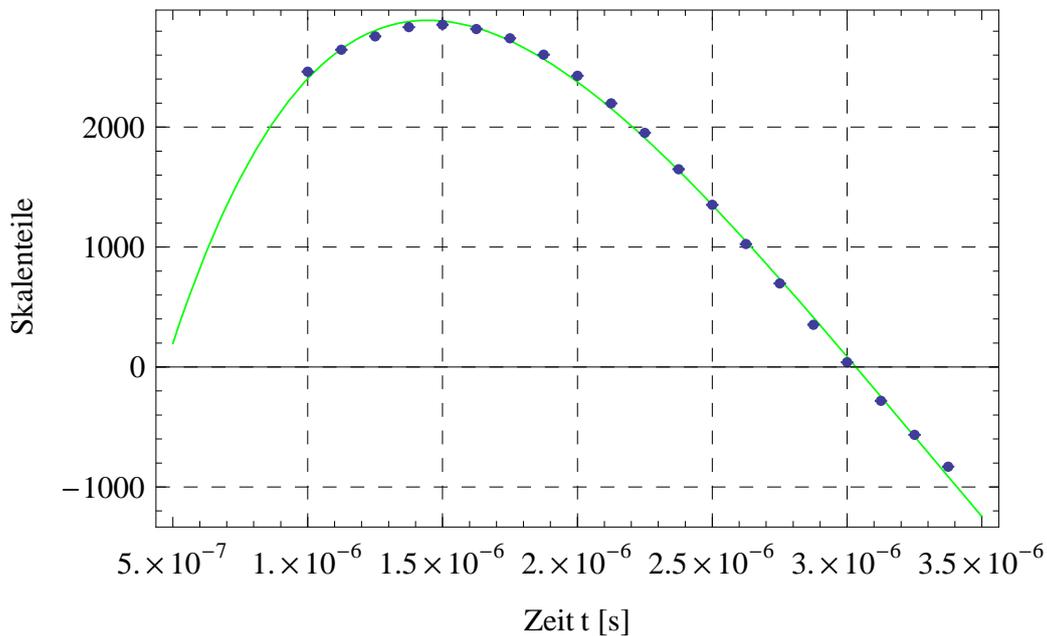


Abbildung 2.7: *Pulslängenbestimmung für Glycerin: Aufgetragen sind die Amplituden der Ausgangsspannungen in Skalenteilen über der Zeit  $t$  [s]. Blau stellt Messpunkte mit Fehler, grün den Fit da.*

Die Werte für das Maximum und den Nulldurchgang sind in folgender Tabelle 2.5 dargestellt.

Punkt	Zeit $t$ [s]	Skalenteile
Maximum	$1.471 \cdot 10^{-6}$	2870.0
Nulldurchgang	$3.018 \cdot 10^{-6}$	0

Tabelle 2.5: *Werte für Maximum und Nulldurchgang zur Pulslängenbestimmung bei Glycerin*

Auch hier wurden während der Durchführung die Werte anhand der Messdaten abgeschätzt. Diese betragen  $t_{90\text{-Grad-Puls}} = 1.50 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  und  $t_{180\text{-Grad-Puls}} = 3.01 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ .

Auch hier wird als Fehler die Differenz der geschätzten und gefitteten Werte angenommen, also  $\Delta t_{90\text{-Grad-Puls}} = 0.029 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  und  $t_{180\text{-Grad-Puls}} = 0.008 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ .

### 2.3.3 Inversion–Recovery–Experiment

Um  $T_1$  der Glycerinprobe zu bestimmen, wurde in zu Kapitel 2.1.3 gleicher Weise ein Inversion–Recovery–Experiment durchgeführt. In Abbildung 2.8 sind die Messergebnisse dargestellt.

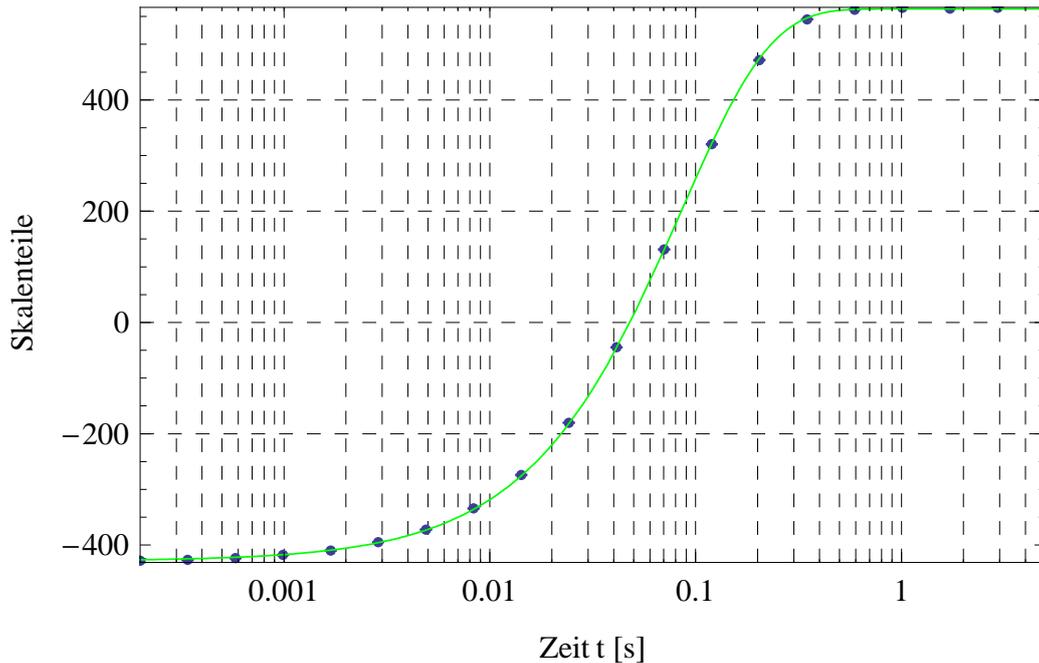


Abbildung 2.8: *Inversion–Recovery für Glycerin: Aufgetragen sind die Amplituden der Ausgangsspannungen in Skalenteilen über der Zeit  $t$  [s]. Blau stellt Messpunkte mit Fehler, grün den Fit da.*

Die Fitwerte sind in Tabelle 2.6 einzusehen.

Parameter	Fitwert	Einheiten
m	$563.56 \pm 0.69$	Skalenteile
p	$1.7761 \pm 0.0015$	
$T_1$	$0.0847 \pm 0.003$	s

Tabelle 2.6: *Fitwerte für Inversion–Recovery bei Glycerin*

## 2.4 Glycerin ( $C_3H_8O_3$ ) als Probe im Streufeld

Um die Probe im Streufeld untersuchen zu können, wurde sie wieder um 10cm im Magnetfeld angehoben.

### 2.4.1 Einstellen der grundlegenden Versuchsparameter

Die Kapazität des Schwingkreises wurde abermals eingestellt und die Frequenz und die Phase analog zu Kapitel 2.2.2 über das Hahn-Echo bestimmt. Es ergaben sich Werte von  $f = (93.4414 \pm 0.0001) MHz$  und eine Phase von  $+(285 \pm 2)^\circ$ .

### 2.4.2 Stimuliertes-Echo-Experiment und Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten

Da in Kapitel 2.2.2 der Gradient  $g$  bestimmt wurde, kann nun mit über das stimulierte Hahn-Echo-Experiment der Selbstdiffusionskoeffizient bestimmt werden.

Über manuell eingestellte stimulierte Hahn-Echo-Experimente wurden  $t_e$  und  $t_m$  bestimmt. Es ergaben sich Werte von  $t_e = (3.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}s$  und  $t_m = (16.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}s$ . Diese Werte wurden in das Script übertragen und eine automatisierte Messung durchgeführt. Die gemessenen Werte sind in Abbildung 2.9 einzusehen.

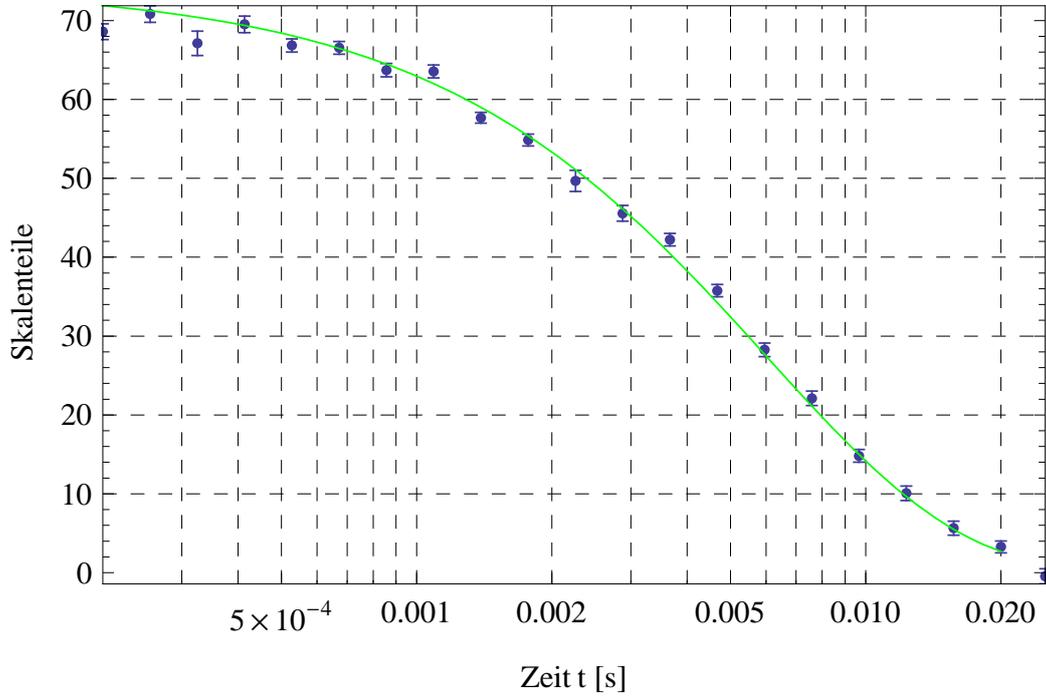


Abbildung 2.9: *Stimmuliertes-Hahn-Echo Glycerin*: Aufgetragen sind die Amplituden der Ausgangsspannungen in Skalenteilen über der Zeit  $t$  [s]. Blau stellt Messpunkte mit Fehler, grün den Fit da.

Die Daten wurden mit der Funktion 2.5 gefittet. Dabei waren  $T_1$ ,  $\gamma$ ,  $g$  und  $t_e$  bekannte Konstanten,  $S_0$  und  $D$  Parameter und  $t_m$  die Variable. Das Ergebnis des Fittes ist Tabelle 2.7 dargestellt.

Parameter	Fitwert	Einheiten
$S_0$	$109.8 \pm 1.7$	Skalenteile
$D$	$(1.65 \pm 0.08)10^{-12}$	$m^2/s$

Tabelle 2.7: *Fitwerte für stimuliertes Hahn-Echo bei Glycerin*

# Kapitel 3

## Kritische Diskussion und Ergebnis

### 3.1 Ergebnis

Zusammenfassend lassen zwei Dinge als wichtige Ergebnisse dieses Versuches herausstellen.

Es war möglich den Selbstdiffusionskoeffizienten von Glycerin festzustellen ( $D_{Glycerin} = (1.65 \pm 0.08)10^{-12}m^2/s$ ). Weiterhin kann mit dem so gewählten Versuchsaufbau jeder Selbstdiffusionskoeffizient aller Proben, die Protonen enthalten, bestimmen.

### 3.2 Kritische Diskussion

#### 3.2.1 Fehler allgemein

Nun ist es so, dass alle Werte, die im vorangegangenen Kapitel bestimmt wurden fehlerbehaftet sind. Daher wurde immer ein Fehler zu jeder Größe angegeben. Fehlerquellen sind, dass Frequenzen und Phasen nicht perfekt eingestellt werden konnten, dass die Zeiten der  $90^\circ$ - und  $180^\circ$ -Pulse nur geschätzt werden konnten, dass alle Messgeräte keine beliebig kleine Auflösung haben und per se fehlerbehaftet und dass die Fits nur mit endlicher Genauigkeit bestimmt werden können.

#### 3.2.2 Gradientenbestimmung

In Kapitel 2.1.4 wurde der Gradient  $g$  des homogenen Magnetfeldes mit  $g = (0.03074 \pm 0.00001)$  T/m bestimmt. Dieser Wert ist sehr groß, da der Gradient

im homogenen Feld idealer Weise 0 beträgt.

In Kapitel 2.2.2 wurde der Gradient des Streufeldes bestimmt. Dort ergab sich der Wert von  $g=(9.5232 \pm 0.1318)$  T/m.

### **3.2.3 Bewertung des gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten von Glycerin**

Des Weiteren lässt sich sagen, dass unser Wert für den Selbstdiffusionskoeffizienten von Glycerin von  $D = (1.65 \pm 0.08)10^{-12}m^2/s$  nahe dem in der Literatur [4] angegebenen Wert von  $1.37 \cdot 10^{-12}m^2/s$  ist.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	<i>H<sub>2</sub>OFID</i>	6
2.2	<i>H<sub>2</sub>OPulslängenbestimmung</i>	7
2.3	<i>H<sub>2</sub>OInversion – Recovery</i>	9
2.4	<i>H<sub>2</sub>OHahn – Echo</i>	10
2.5	<i>H<sub>2</sub>OStiummuliertes – Echo</i>	12
2.6	<i>GlycerinFID</i>	14
2.7	<i>GlycerinPulslängenbestimmung</i>	15
2.8	<i>GlycerinInversion – Recovery</i>	16
2.9	<i>GlycerinStiummuliertes – Hahn – Echo</i>	18

# Literaturverzeichnis

- [1] M. Scheuermann, A. Gädke, S. A. Lusceac, B. Geil, F. Fujara, *Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene - Magnetische Kernspinresonanz zum Studium der molekularen Dynamik*, Darmstadt (Februar 2009)
- [2] JUMO GmbH Co. KG, *Typenblatt 90.6000 Seite 8/11*, <http://www.jumo.net>, Fulda (2009)
- [3] Manfred Holz, Stefan Heil, Antonio Sacco *Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate 1H NMR PFG measurements*, *PCCP. Physical chemistry chemical physics ISSN*, 2, 4740 (2000)
- [4] D. J. Tomlinson, *Research Notes - Temperature dependent self-diffusion coefficient measurements of glycerol by the pulsed N.M.R. technique*, *Molecular physics*, Vol. 25, Ho. 3, 735 (1972)