Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 27 (1954)

Heft: III

Artikel: Über eine neue Methode zur Messung von Relaxationszeiten und über den Spin von Cr^53

Autor: Halbach, K.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112515

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Über eine neue Methode zur Messung von Relaxationszeiten und über den Spin von Cr^{53}

von **K. Halbach** (Basel).

(15. V. 54).

Summary. Taking into account the finite magnitude of the modulation frequency, solutions of BLOCHS differential equations are derived. They describe the signals observed on the recording instrument of a nuclear induction apparatus, and it is found that, in many cases, significant deviations from the differentiated „slow passage" signals appear. From the present solutions there follows a simple method for the measurement of relaxation times, which is valid even in the presence of field inhomogeneities. This is illustrated by an example.

The fundamental equation for the experimental determination of the nuclear spin is likewise modified by the modulation effect. This equation is discussed and applied in the determination of the spin of Cr^{53}. The result is $I(Cr^{53}) = 3/2$.

1. Einleitung.

Es sollen im folgenden die Auswirkungen und Anwendungsmöglichkeiten eines Modulationseffektes diskutiert werden, der bei der Aufnahme von Kerninduktionssignalen auf einem Registrierinstrument auftreten kann. Die Grundlage der Behandlung dieses Effektes ist die phänomenologische Theorie von BLOCH[1]), und es ist daher zweckmässig, zunächst einmal kurz die wesentlichen Züge dieser Theorie in Erinnerung zu bringen.

Wird eine Substanz in ein Magnetfeld H gebracht, so bildet sich nach einer gewissen Zeit auch eine von den Kernen herrührende makroskopische magnetische Polarisation aus. Legt man senkrecht zu dem stationären Magnetfeld H ein schwaches hochfrequentes Magnetfeld an, so tritt ein Resonanzphänomen auf, wenn die Kreisfrequenz ω_0 des Wechselfeldes in der Nähe der Larmorfrequenz $\gamma \cdot H$ (γ = Betrag des gyromagnetischen Verhältnisses der betrachteten Kerne) der untersuchten Kerne liegt. BLOCH hat gezeigt[1]), dass sich in vielen Fällen das Verhalten des magnetischen Polarisationsvektors $\vec{M}$ der Kerne in einem mit der Kreisfrequenz ω_0 rotie-

renden Koordinatensystem durch folgendes System von Differentialgleichungen beschreiben lässt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} + (\gamma H - \omega_0)\cdot M_y \qquad\qquad &= -\frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} - (\gamma H - \omega_0)\cdot M_x + \gamma H_1 M_z &= -\frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} \qquad\qquad - \gamma H_1 M_y &= -\frac{M_z - M_0}{T_1} \end{aligned}\right\} \tag{1a}$$

In diesen Gleichungen bedeutet H_1 die halbe Amplitude des im ruhenden Koordinatensystem linear polarisierten HF-Feldes. Dieses Feld lässt sich in zwei zirkular polarisierte Felder aufspalten, und es ist in Gleichung (1a) nur derjenige Anteil berücksichtigt, der den gleichen Umlaufsinn hat, wie er durch die Larmorpräzession der Kerne in dem in die z-Richtung weisenden stationären Feld H vorgegeben ist. Diese im rotierenden System ruhende Komponente ist in die x-Richtung des rotierenden Koordinatensystems gelegt worden. Die Grössen M_x, M_y und M_z sind die Komponenten des Polarisationsvektors der Kerne. Da M_x und M_y im Labor-System mit der Kreisfrequenz ω_0 rotieren, können sie vermöge ihrer Induktionswirkungen nachgewiesen werden und geben Anlass zu den Resonanzsignalen. Insbesondere beschreibt die mit Energieabsorption verknüpfte Komponente M_y das Absorptionssignal, die wattlose Komponente M_x das Dispersionssignal. M_0 ist die Gleichgewichtspolarisation der Kerne (bei Abwesenheit des HF-Feldes) und ist gegeben durch $M_0 = \varkappa H$, wo $\varkappa$ die Suszeptibilität der Kerne bedeutet. Die in den Dämpfungsgliedern auf der rechten Seite von (1a) auftretenden Grössen T_1 und T_2 sind die longitudinale bzw. transversale Relaxationszeit. T_1 wird bewirkt durch die Wechselwirkung der Kerne mit ihrer Umgebung und gibt die Zeitkonstante an, mit der sich z. B. beim Anschalten des stationären Feldes H der Polarisationsvektor aufbaut. Bei der transversalen Relaxationszeit kommt zusätzlich noch die Wechselwirkung der Kerne untereinander ins Spiel, so dass T_2 höchstens gleich gross sein kann wie T_1. T_2 ist die Zeitkonstante, mit der eine freie Präzession der Kerne abklingt, und $1/T_2$ ist direkt ein Mass für die Breite der Resonanzlinien bei kleinen HF-Feldern.

Um ein Resonanzsignal nachzuweisen, wird bei den meisten experimentellen Anordnungen die Frequenz des HF-Feldes konstant gelassen, und nur das stationäre Feld H variiert. Findet dies genügend langsam statt, so kann man in (1a) die zeitlichen Ableitungen vernachlässigen und kommt durch Auflösen der dann verbleibenden gewöhnlichen Gleichungen zu den bekannten Blochschen „slow-passage"-Signalen. Ein derartiges Signal vom Absorptionstypus, wie

man es z. B. mit dem Oszillographen aufnehmen kann (sofern die gemachten Voraussetzungen erfüllt sind), ist schematisch in Fig. 1 wiedergegeben. Die Aufnahme derartiger Kurven auf dem Oszillographen ist jedoch nur bei sehr grossen Signalen möglich, so dass man bei schwachen Signalen ein anderes Verfahren anwendet, das

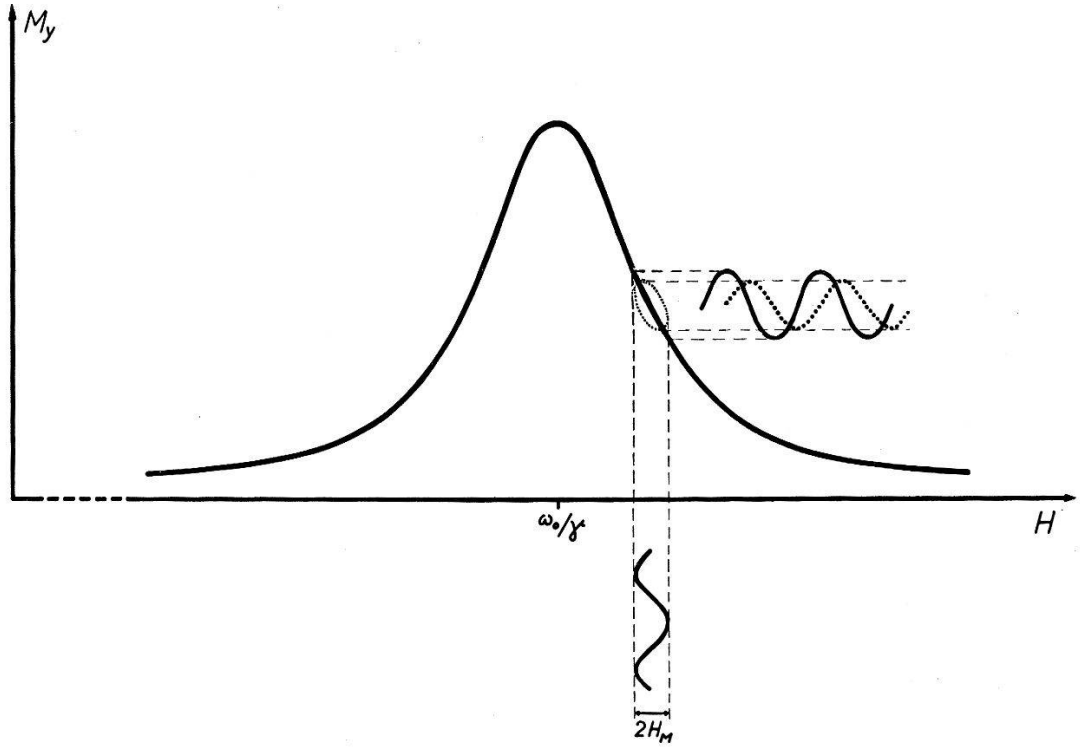

Fig. 1.

Schematische Darstellung der HF-Amplitude des Absorptionssignals (slow passage) und deren Modulation.

$(\backslash\ T_2 \ll 1/\omega_M;\ \ddots\ T_2 \approx 1/\omega_M)$

zuerst ausführlich von Bloembergen, Purcell und Pound[2]) beschrieben wurde (siehe auch Fig. 5). Man überlagert dem stationären Magnetfeld H ein niederfrequentes (hier $\approx$ 80 Hz) Wechselfeld mit einer Amplitude H_M, die im allgemeinen klein ist verglichen mit der Linienbreite $(1/\gamma\, T_2)$: $H = H_0 + H_M \cdot \cos\, \omega_M t$. Wie in Fig. 1 schematisch angedeutet ist, wird dadurch das HF-Signal moduliert. Nach Passieren eines abgestimmten NF-Verstärkers wird die Amplitude der Grundfrequenz dieser Amplitudenmodulation mit einer festen Phase demoduliert und dann auf dem Registrierinstrument in Abhängigkeit von H_0 wiedergegeben. Ist allgemein die Amplitude des HF-Signals durch $F(t)$ gegeben, so wird daher, je nach Einstellung des phasenempfindlichen Demodulators, auf dem Registrierinstru-

ment eine Linearkombination der beiden ersten Fourierkoeffizienten von $F(t)$,

$$\int_{-\pi/\omega_M}^{\pi/\omega_M} F(t)\cdot\cos\omega_M t\cdot dt; \qquad \int_{-\pi/\omega_M}^{\pi/\omega_M} F(t)\cdot\sin\omega_M t\cdot dt$$

aufgezeichnet.

Es ist schon von verschiedenen Autoren[3–5]) ein Modulationseffekt diskutiert worden, der bei dieser Art der Registrierung von Signalen auftritt. In diesen Arbeiten wird vorausgesetzt, dass die Amplitude des transversalen HF-Feldes genügend klein ist gegenüber dem Wert, bei dem eine Sättigung der Signalamplitude eintritt. Wir wollen hier einen anderen Weg der Behandlung des gleichen Problems einschlagen, der gewisse neue Perspektiven eröffnet und insbesondere keine Beschränkung der Grösse von H_1 voraussetzt. Dies wird uns dann später die Messung von Relaxationszeiten in inhomogenen Magnetfeldern ermöglichen.

Es ist leicht einzusehen, dass auch bei kleinen Modulationsamplituden H_M schon Modulationseffekte auftreten können: Gehen wir zunächst, für genügend kleine T_2, von den „slow-passage"-Lösungen der Blochschen Differentialgleichungen (1a) aus (ausgezogene Kurve in Fig. 1), so ist die Amplitude des HF-Signals eine eindeutige Funktion des Magnetfeldes: $F(t) = M(H_0 + H_M\cdot\cos\omega_M t)$. Damit verschwindet aber das zweite der obigen Integrale, und somit ist das mit dem Spektrometer aufgenommene Signal in Phase mit dem dem Magnetfeld H_0 überlagerten Feld $H_M\cdot\cos\omega_M t$. Weiterhin ersieht man aus Fig. 1 oder durch Entwicklung des ersten Integrals nach H_M, dass für genügend kleine H_M das Signal gegeben ist durch $H_M\cdot dM(H_0)/dH_0$; man erhält also ein differenziertes „slow-passage"-Signal. Ist jedoch die Relaxationszeit T_2 von der gleichen Grössenordnung wie $1/\omega_M$, so ist wegen des „Erinnerungsvermögens" des Kernsystems eine Beschreibung der HF-Amplitude des Signals durch eine eindeutige Funktion des Magnetfeldes nicht mehr möglich, es tritt eine Hysterese auf (punktierte Kurve in Fig. 1). Damit ist aber kein Grund mehr dafür vorhanden, dass das zweite der obigen Integrale verschwindet; es tritt also eine um 90^0 gegenüber dem Modulationsfeld verschobene Signalkomponente auf. Da die Existenz dieser Komponente durch die endliche Grösse von ω_M verursacht wird, können wir bei ihrem Auftreten von einem Modulationseffekt sprechen, der offensichtlich auch noch bei beliebig kleiner Modulationsamplitude H_M vorhanden ist. In Abschnitt 2 werden wir zunächst die Blochschen Differentialgleichungen integrieren, um dann in den Abschnitten 3—5 die mit dem Auftreten des Modulationseffektes

verbundenen Erscheinungen quantitativ diskutieren und anwenden zu können.

2. Integration der BLOCHschen Differentialgleichungen.

Zunächst berücksichtigen wir, wie schon angedeutet, das niederfrequente, modulierende Magnetfeld, in dem wir in (1a) H ersetzen durch $H_0 + H_M \cdot \cos \omega_M t$. Weiterhin erhalten wir für das Folgende eine zweckmässige Normierung, wenn wir das System (1a) mit T_2/M_0 multiplizieren. Die Dispersions-, Absorptions- und z-Komponenten U, V, W des Polarisationsvektors werden dann in Einheiten der Gleichgewichtspolarisation M_0 gemessen, die Zeiten werden in Einheiten T_2, und alle Magnetfelder werden in Einheiten der Linienbreite $\Delta H = 1/\gamma T_2$ gemessen. Mit den so normierten Grössen:

$$\begin{array}{lll} U = M_x/M_0 & V = M_y/M_0 & W = M_z/M_0 \\ h = H_1/\Delta H & k = H_M/2\Delta H & D = (H_0 - \omega_0/\gamma)/\Delta H \\ \tau = \text{Zeit in sec}/T_2 & a = T_2/T_1 & \omega = \omega_M \cdot T_2 \end{array}$$

wird aus (1a):

$$\left.\begin{array}{l} dU/d\tau + U + (D + 2\,k \cos \omega\tau)\cdot V = 0 \\ dV/d\tau + V - (D + 2\,k \cos \omega\tau)\cdot U + hW = 0 \\ dW/d\tau + aW - hV = a. \end{array}\right\} \qquad (1\text{b})$$

Die für das Auftreten des Modulationseffektes wesentliche Grösse ω lässt sich noch in etwas anderer Weise darstellen:

$$\omega = \frac{\omega_M/\gamma}{\Delta H} \equiv \frac{\Delta H_M}{\Delta H}.$$

Diese Schreibweise ist zweckmässig, da man in der Praxis Linienbreiten meist in Gauss angibt. Um einen Begriff von der Grössenordnung von ΔH_M zu geben, sei weiterhin noch bemerkt, dass bei der hier verwendeten Modulationsfrequenz von $\approx$ 80 Hz bei Deuterium $\Delta H_M = 0{,}12$ Gauss, bei Kalium $\Delta H_M = 0{,}4$ Gauss beträgt.

Bei der Integration der Differentialgleichungen (1b) nehmen wir D als konstant an. Das bedeutet praktisch, dass man in einer Zeit durch das Resonanzsignal gehen muss, die gross ist gegenüber T_1. Da T_1 jedoch nur in wenigen Fällen von der Grössenordnung mehrerer Sekunden ist, bedeutet diese Voraussetzung meistens keine wesentliche Einschränkung.

Um die Gleichungen (1b) zu lösen, entwickeln wir U, V, W in Fourierreihen:

$$U = \sum_{-\infty}^{\infty} U_n \cdot e^{-in\omega\tau}; \qquad V = \sum_{-\infty}^{\infty} V_n \cdot e^{-in\omega\tau}; \qquad W = \sum_{-\infty}^{\infty} W_n \cdot e^{-in\omega\tau}.$$

Indem wir diese Ausdrücke in (1b) einsetzen und darin auch die trigonometrischen Funktionen durch Exponentialfunktionen ausdrücken, erhalten wir als Gleichungssystem für die Fourierkoeffizienten U_n, V_n, W_n:

$$\left.\begin{aligned} U_n(1-in\omega) + D V_n + k V_{n-1} + k V_{n+1} &= 0 \\ V_n(1-in\omega) - D U_n - k U_{n-1} - k U_{n+1} + h W_n &= 0 \\ W_n(a-in\omega) \qquad\qquad\qquad\qquad - h V_n &= 0 \end{aligned}\right\} \quad \begin{matrix}(2\text{a}) \\ n \neq 0\end{matrix}$$

$$\left.\begin{aligned} U_0 + D V_0 + k V_{-1} + k V_1 &= 0 \\ V_0 - D U_0 - k U_{-1} - k U_1 + h W_0 &= 0 \\ W_0 \cdot a \qquad\qquad\qquad\qquad - h V_0 &= a \end{aligned}\right\} \quad (2\text{b})$$

In diesem Gleichungssystem interessieren uns in erster Linie U_1 und V_1, da das die Grössen sind, die auf dem Registrierinstrument aufgenommen werden. Insbesondere sind $\mathrm{Re}\{U_1\}$ und $\mathrm{Re}\{V_1\}$ die Signale, die bei mit der Magnetfeldmodulation phasengleicher NF-Demodulation erhalten werden und die für $\omega \to 0$ und $k \ll 1$ in die differenzierten „slow-passage"-Signale übergehen müssen. Analog sind $J\{U_1\}$ und $J\{V_1\}$ die bei 90^0 phasenverschobener Demodulation zu erwartenden Signale, die für $\omega \to 0$ verschwinden müssen.

Die Gleichungen (2) sind untereinander so gekoppelt, dass es wohl unmöglich sein dürfte, sie mit einfachen Mitteln aufzulösen. Jedoch erlauben sie, einige allgemeine Symmetrieeigenschaften der Koeffizienten U_n, V_n, W_n bezüglich der Variablen h, k, D abzuleiten. Die Schlussweise ist in allen Fällen die gleiche: Aus der dritten der Gleichungen (2b) schliesst man auf die Symmetrie von W_0 und V_0 bez. h, k, D, geht dann, damit sukzessive neue Symmetrien erschliessend, in die übrigen Gleichungen (2b) und dann weiter in (2a). Man findet so:

$$U_n(-h) = -U_n(h); \qquad V_n(-h) = -V_n(h);$$
$$W_n(-h) = W_n(h) \tag{3a}$$

$$U_n(-k) = (-1)^n U_n(k); \qquad V_n(-k) = (-1)^n V_n(k);$$
$$W_n(-k) = (-1)^n W_n(k) \tag{3b}$$

$$U_n(-D) = (-1)^{n+1} U_n(D); \qquad V_n(-D) = (-1)^n V_n(D);$$
$$W_n(-D) = (-1)^n W_n(D). \tag{3c}$$

Ausserdem sind selbstverständlich bezüglich ω alle Realteile der Koeffizienten gerade, die Imaginärteile ungerade.

Die Gleichungen (3c) stehen für $D = 0$ in engem Zusammenhang mit Symmetrieeigenschaften, die Jacobsohn und Wangsness[6]) auf gänzlich andere Weise hergeleitet haben. Wir interessieren uns hier

in der Hauptsache für U_1 und V_1; aus (3c) geht hervor, dass die auf dem Registrierinstrument aufgenommenen Dispersionssignale immer symmetrisch zur Resonanzstelle ($D = 0$), die Absorptionssignale antisymmetrisch dazu verlaufen.

Um das Gleichungssystem (2) weiter auflösen zu können, entwikkeln wir die Fourierkoeffizienten U_n, V_n, W_n nach Potenzen von k:

$$U_n = \sum_{\nu=0}^{\infty} U_{n,\nu} \cdot k^\nu; \qquad V_n = \sum_{\nu=0}^{\infty} V_{n,\nu} \cdot k^\nu; \qquad W_n = \sum_{\nu=0}^{\infty} W_{n,\nu} \cdot k^\nu.$$

Wir werden uns später mit der Berechnung der Koeffizienten $U_{1,1}$, $V_{1,1}$ begnügen, was bedeutet, dass wir uns auf „kleine" Modulationsamplituden H_M beschränken; es wird in wichtigen Spezialfällen dann noch diskutiert werden, was in diesem Zusammenhang „klein" bedeutet. Der Zwang zu dieser Einschränkung ist nicht ganz unerwartet, wenn man daran denkt, dass schon ohne Berücksichtigung von Modulationseffekten diese Voraussetzung notwendig ist, wenn man zu einfachen Resultaten kommen will.

Durch Elimination der nicht sonderlich interessierenden Grössen W_n aus (2a), (2b) und Einsetzen der Potenzreihen erhält man als Gleichungssystem für die Koeffizienten $U_{n,\nu}$, $V_{n,\nu}$:

$$\left.\begin{aligned} U_{0,0} \qquad\qquad\qquad + D V_{0,0} &= 0 \\ V_{0,0} \cdot (1 + h^2/a) - D\, U_{0,0} &= -h \end{aligned}\right\} \tag{4a}$$

$$\left.\begin{aligned} U_{n,\nu} \cdot (1 - i n \omega) \qquad\qquad + D V_{n,\nu} &= -V_{n-1,\nu-1} - V_{n+1,\nu-1} \\ V_{n,\nu} \cdot (1 - i n \omega + h^2/(a - i n \omega)) - D U_{n,\nu} &= U_{n-1,\nu-1} + U_{n+1,\nu-1}. \end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} &(4b) \\ &(\nu > 0) \end{aligned}$$

Da es trivial ist, dass die Koeffizienten $U_{n,0}$, $V_{n,0}$ ($n \neq 0$) verschwinden, sind die diesbezüglichen Gleichungen nicht angegeben. Aus den Symmetriebeziehungen (3b) sowie dem Bau der Gleichungen (4b) entnimmt man weiterhin ohne Schwierigkeit, dass alle Koeffizienten $U_{n,\nu}$, $V_{n,\nu}$ für $\nu < |n|$ verschwinden, d. h., die Fourierkoeffizienten U_n, V_n haben die Gestalt:

$$U_n = k^{|n|} \sum_{\mu=0}^{\infty} U_{n,|n|+2\mu} \cdot k^{2\mu}; \qquad V_n = k^{|n|} \sum_{\mu=0}^{\infty} V_{n,|n|+2\mu} \cdot k^{2\mu}. \tag{5}$$

Abgesehen davon, dass diese Beziehungen an sich nicht ganz uninteressant sind, sind sie oft bequem bei der Berechnung höherer Näherungen.

Durch Auflösung von (4a) erhält man erwartungsgemäss die „slowpassage"-Lösungen von Bloch:

$$U_{0,0}(D) = h D/(D^2 + 1 + h^2/a); \qquad V_{0,0}(D) = -h/(D^2 + 1 + h^2/a). \tag{6}$$

Indem man diese Grössen in die Gleichungen (4b) für $n = \nu = 1$ einsetzt, bekommt man die die registrierten Signale in erster Näherung beschreibenden Funktionen:

$$U_{1,1}(D) = \frac{h}{D^2+1+h^2/a} \cdot \frac{1-i\omega+h^2/(a-i\omega)-D^2}{D^2+(1-i\omega)\cdot(1-i\omega+h^2/(a-i\omega))} \tag{7a}$$

$$V_{1,1}(D) = \frac{h}{D^2+1+h^2/a} \cdot \frac{D\cdot(2-i\omega)}{D^2+(1-i\omega)\cdot(1-i\omega+h^2/(a-i\omega))}. \tag{7b}$$

3. Diskussion der Signale ohne Berücksichtigung der Feldinhomogenität.

3a. *Absorptionssignale.*

Die beiden durch $V_{1,1}$ gegebenen Signale ($\mathrm{Re}\{V_{1,1}\}$ bei 0^0-Demodulation, $J\{V_{1,1}\}$ bei 90^0-Demodulation) beschreiben wir kurz und nur der Vollständigkeit halber. Die Diskussion ist nicht nur mit mehr Schwierigkeiten verknüpft als im Falle der Dispersionssignale, sie zeigen auch ein sehr viel komplizierteres Verhalten als die beiden

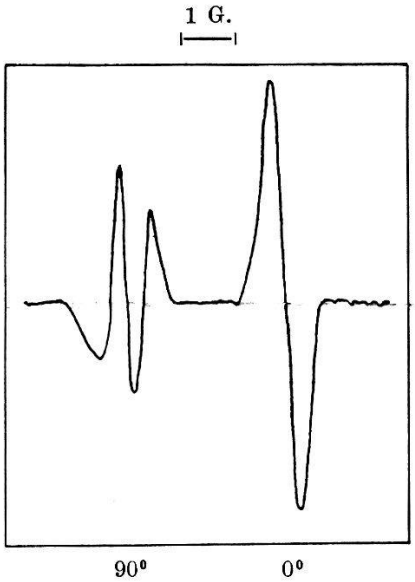

Fig. 2.

Absorptionssignale von K, $H_1 = 0{,}22\,G$; $H_M = 0{,}03\,G$.

durch $U_{1,1}$ gegebenen Signale. So zeigt z. B. eine entsprechende Rechnung, dass die Sättigungseigenschaften von $V_{1,1}$ wesentlich von ω beeinflusst werden, was bei den Dispersionssignalen nicht der Fall ist.

Das allgemeine Aussehen des durch $\mathrm{Re}\{V_{1,1}\}$ beschriebenen Signals (Fig. 2) ist nicht wesentlich verschieden von dem des entsprechenden differenzierten „slow-passage"-Signals. Jedoch zeigt eine für kleine HF-Amplituden durchgeführte Rechnung ($h^2 \ll a$), dass

das durch den Modulationseffekt modifizierte Signal erheblich breiter sein kann als bei $\omega = 0$. Man erhält nämlich für den Ort der Extremwerte:

$$3\,D^2 = 2\sqrt{(1+\omega^2)^2 - \omega^2} + \omega^2 - 1 \approx 1 + \omega^2\left(3 - 1/(1+\omega^2)\right).$$

Man würde also in dem durchaus nicht seltenen Fall $\omega = 1$ ohne Berücksichtigung des Modulationseffektes aus der Breite des Absorptionssignals eine fast um den Faktor 2 zu grosse Linienbreite $\Delta H = 1/\gamma T_2$ und damit auch um den gleichen Faktor zu kleine Relaxationszeit T_2 messen.

Bei dem durch $J\{V_{1,1}\}$ beschriebenen Signal (Fig. 2) ist bemerkenswert, dass es, ausser dem trivialen Schnittpunkt im Zentrum, die Nullinie nochmals schneidet. Der Abstand dieser Schnittpunkte von der Resonanzmitte ($D = 0$) ist gegeben durch:

$$D^2 = 3 + \omega^2 - h^2\,(\omega^2 + 2 - a)/(a^2 + \omega^2).$$

Die beiden Schnittpunkte rücken mit wachsendem h monoton zur Mitte der Resonanzkurve und existieren für

$$h^2 \geqslant (3 + \omega^2)\,(a^2 + \omega^2)/(\omega^2 + 2 - a)$$

nicht mehr.

3b. *Dispersionssignale.*

Als erstes wollen wir als den einfachsten und zugleich wohl wichtigsten Fall $U_{1,1}$ im Zentrum der Resonanzkurve betrachten. Aus (7a) erhalten wir direkt

$$U_{1,1}(0) = \frac{1}{1-i\omega}\cdot\frac{h}{1+h^2/a} = \frac{1+i\omega}{1+\omega^2}\cdot\frac{h}{1+h^2/a}. \tag{8}$$

Daraus können wir ein sehr einfaches Messverfahren für ω und damit T_2 entnehmen: Ist Q das Verhältnis der im Zentrum der Resonanzkurve gemessenen Signalamplituden bei 90°- und 0°-Demodulation, so wird bei vollkommen homogenem H_0-Feld

$$Q = \omega. \tag{9}$$

Weiterhin ist bemerkenswert, dass, abgesehen von den konstanten Faktoren $1/(1+\omega^2)$ bzw. $\omega/(1+\omega^2)$, die Änderung der Signalamplituden mit der normierten HF-Amplitude h unabhängig von ω erfolgt; die Sättigungseigenschaften sind damit gleich wie ohne Berücksichtigung des Modulationseffektes.

Die Messung der Relaxationszeit T_2 nach (9) ist natürlich nur richtig, wenn H_M und damit k so klein ist, dass U_1 im Zentrum in guter Näherung gegeben ist durch $U_1 = kU_{1,1}$. Im Experiment lässt

sich das gut kontrollieren, indem man feststellt, ob die gemessenen Signale proportional mit k wachsen. Trotzdem wollen wir durch Berücksichtigung des nächsten Gliedes ($U_{1,3}$) abschätzen, wie gross k sein darf, ohne einen merklichen Beitrag des Gliedes $k^3 \cdot U_{1,3}$ zu erhalten. Um einfache Resultate zu erhalten, die für unsere Zwecke jedoch vollständig genügen, bestimmen wir $U_{1,3}$ nur im Zentrum der Resonanzkurve und führen die Berechnung getrennt durch für grosse und kleine HF-Amplituden. Mit Hilfe des bekannten Wertes von $U_{1,1}$ und unter Berücksichtigung von (5) erhält man aus den Gleichungen (4b) für $D = 0$, $h^2/a \ll 1$:

$$k\, U_{1,1}(0) + k^3\, U_{1,3}(0) = \frac{k\,h}{1+\omega^2} \cdot \left(1 - \frac{3\,k^2}{1+4\,\omega^2} + i\,\omega \left(1 - \frac{6\,k^2}{1+4\,\omega^2}\right)\right).$$

Daraus erhalten wir eine Bedingung für k, wenn Q immer noch im wesentlichen durch ω gegeben sein soll: Für $[3\,k^2/(1+4\,\omega^2)]^2 \ll 1$ wird

$$Q = \omega \cdot (1 - 3\,k^2/(1+4\,\omega^2)). \tag{10}$$

Lassen wir für Q eine 6%ige Korrektur zu, so bekommen wir als Bedingungsgleichung für die Modulationsamplitude:

$$k \leqslant \sqrt{1+4\,\omega^2}/7 \quad \text{bzw.} \quad H_M \leqslant \sqrt{(1/\gamma T_2)^2 + 4(\omega_M/\gamma)^2}/3{,}5\,.$$

Es ist bemerkenswert, dass, wenn ω^2 von der Grössenordnung 1 ist, die zulässige Modulationsamplitude im wesentlichen durch $\Delta H_M = \omega_M/\gamma$ und nicht durch $\Delta H = 1/\gamma T_2$ gegeben ist. Eine analoge Rechnung gibt für $D = 0$, $h^2 \gg \sqrt{(a^2 + 4\,\omega^2)\,(1+4\,\omega^2)}$:

$$k\, U_{1,1}(0) + k^3\, U_{1,3}(0) = \frac{k}{h} \cdot \frac{a}{1+\omega^2} \times$$

$$\times \left[1 + i\,\omega - \left(\frac{k}{h}\right)^2 \cdot \frac{1}{1+\omega^2}\left(4\,\omega^2 + a\,(3-\omega^2) + 2\,i\,\omega\,(\omega^2 + 2\,a - 1)\right)\right].$$

Für genügend kleine k erhält man daraus:

$$Q = \omega \cdot (1 + (2-a)\,k^2/h^2)\,. \tag{11}$$

Lassen wir auch hier wieder eine rund 6%ige Korrektur zu, so erhalten wir für die erlaubte Modulationsamplitude bei $a = 1$:

$$k \leqslant h/4 \text{ bzw. } H_M \leqslant H_1/2\,. \tag{12}$$

Erwartungsgemäss sind diese Werte unabhängig von der Linienbreite $\Delta H = 1/\gamma\, T_2$. Ist man genügend weit oberhalb der Sättigung, so verliert man durch Vergrösserung von H_1 nicht mehr an Signalamplitude, da man, nach (12), auch gleichzeitig mit H_M heraufgehen kann.

Nach dieser Diskussion der Amplituden im Zentrum der Dispersionssignale wollen wir uns der Beschreibung der Signalform zuwenden. Dies ist besonders darum notwendig, da das durch $\mathrm{Re}\{U_{1,1}\}$ beschriebene Signal stark von dem differenzierten „slow-passage"-Signal abweichen kann und man daher, ohne Kenntnis des Modulationseffektes, annehmen könnte, das Signal könne nicht durch die Blochschen Differentialgleichungen beschrieben werden. Zunächst spalten wir die beiden durch (7a) gegebenen Signale auf in Real- und Imaginärteil. Mit den Abkürzungen

$$b = h^2/(a^2 + \omega^2) \tag{13a}$$

$$N = (D^2+1+h^2/a)\cdot[(D^2+1-\omega^2+b(a+\omega^2))^2+\omega^2(2-b(1-a))^2] \tag{13b}$$

wird

$$Re\{U_{1,1}(D)\} = h[-D^4+D^2\omega^2(1-b)+(1+ab)^2+\omega^2(1-b)^2]/N, \tag{14a}$$

$$J\{U_{1,1}(D)\} = \omega h[(1+ab)^2+\omega^2(1-b)^2-D^2(3-b(2-a))]/N. \tag{14b}$$

Für $b = h^2/(a^2 + \omega^2) \ll 1$, $h^2/a \ll 1$, lässt sich (14a) vereinfachen, und man erhält dann:

$$Re\{U_{1,1}(D)\} = h\cdot\frac{1+\omega^2-D^2}{(D^2+1-\omega^2)^2+4\omega^2}. \tag{14c}$$

$\underline{Re\{U_{1,1}\}}$. Als Mass für die Breite dieses bei 0^0-Demodulation erhaltenen Signals wählen wir seine Schnittpunkte mit der Nullinie, da deren Lage leicht aus (14a) berechenbar ist und auch experimentell genauer bestimmt werden kann als beispielsweise die Stelle eines Extremwertes. Wie man aus (14a) sieht, existiert genau ein einziger derartiger Schnittpunkt auf jeder Seite der Resonanzstelle, und die Lage dieser Punkte ist allgemein gegeben durch:

$$D^2 = \omega^2(1-b)/2 + \sqrt{\omega^4(1-b)^2/4 + \omega^2(1-b)^2 + (1+ab)^2}. \tag{15a}$$

Daraus erhalten wir für $b = h^2/(a^2 + \omega^2) \ll 1$, wie es auch direkt aus (14c) folgt:

$$D^2 = 1 + \omega^2. \tag{15b}$$

Daraus folgt, dass bei kleinen HF-Amplituden das Signal durch die endliche Grösse von ω_M merklich verbreitert werden kann. Diskutiert man die durch (15a) gegebene Abhängigkeit der Signalbreite von der HF-Amplitude, so erhält man das bemerkenswerte Resultat, dass sie für $\omega^2 > 1{,}5\,(\sqrt{1+8a/9}-1) \approx 2a/3$ mit zunehmendem h zunächst abnimmt, um dann schliesslich mit grosser HF-Amplitude natürlich wieder zuzunehmen. Wird schliesslich

$b = h^2/(a^2 + \omega^2) \gg 1$, so erhalten wir aus (15a) mit der zusätzlich vereinfachenden Annahme $1 - a \ll 1$

$$D^2 = b = h^2/(1 + \omega^2)\,. \tag{15c}$$

Im Grenzfall grosser HF-Amplituden wird daher die Breite des Resonanzsignals im allgemeinen durch den Modulationseffekt verkleinert und nicht, wie bei kleinen Feldstärken, vergrössert.

Der Vollständigkeit halber geben wir auch noch den Ort des Minimums des Resonanzsignals an für $h^2 \ll a$, $h^2 \ll a^2 + \omega^2$:
Die erste Ableitung von (14c) verschwindet für:

$$D^2 = 1 + \omega^2 + 2\sqrt{1 + \omega^2}\,. \tag{16}$$

Die Amplitude des an dieser Stelle befindlichen Minimums wird, relativ zur Amplitude im Zentrum des Signals:

$$\left(Re\{U_{1,1}\}\right)_{\text{Min.}} / \left(Re\{U_{1,1}\}\right)_{D=0} = (1 + \omega^2)/4\left(1 + \sqrt{1+\omega^2}\right).$$

Dieser Wert ist offensichtlich grösser als das Verhältnis der beiden Amplituden ohne Berücksichtigung des Modulationseffektes ($= {}^1/_8$).

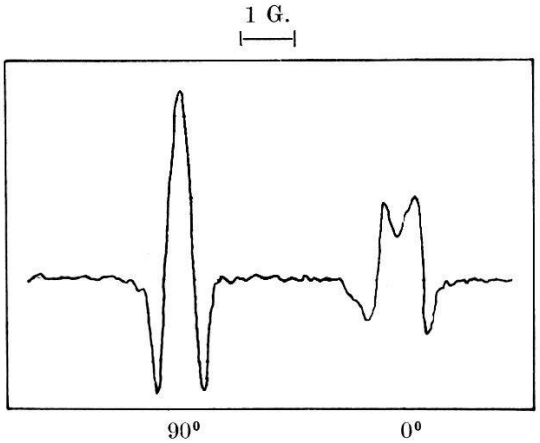

Fig. 3.
Dispersionssignale von K, $H_1 = 0{,}022\,G$; $H_M = 0{,}03\,G$.

Ist $\omega^2 > 3$, so hat auch das negative Vorzeichen der Quadratwurzel in (16) einen Sinn. Man hat also in diesem Fall an der durch $D^2 = 1 + \omega^2 - 2\sqrt{1 + \omega^2}$ gegebenen Stelle ein Maximum und somit bei $D = 0$ ein relatives Minimum. Ein derartiges, von dem gewohnten Verhalten vollständig abweichendes Signal, ist in Fig. 3 wiedergegeben. Eine Diskussion des Vorzeichens von

$$[d^2(\mathrm{Re}\{U_{1,1}\})/(dD)^2]_{D=0} = 2 \cdot [d(\mathrm{Re}\{U_{1,1}\})/d(D^2)]_{D=0}$$

zeigt, dass dieses Minimum für grosse h^2 wieder zum Maximum wird, die beiden symmetrisch dazu gelegenen Maxima also verschwinden.

Ebenso folgt aus dieser Betrachtung, dass das Auftreten des Minimums für $D = 0$ auch bei $\omega^2 < 3$ für gewisse h^2 möglich ist; eine genauere Diskussion führen wir nicht durch, da dem Auftreten dieses Minimums wohl kaum eine messtechnische Bedeutung zukommt, obgleich die Existenz an sich interessant ist.

$J\{U_{1,1}\}$. Dieses Signal (Fig. 3), das man bei 90°-Demodulation des Dispersionstyps erhält, schneidet die Nullinie auf jeder Seite der Resonanzstelle höchstens einmal, und diese Stellen sind gegeben durch:

$$D^2 = [\omega^2(1-b)^2 + (1+ab)^2]/[3 - b\,(2-a)]. \tag{17}$$

Für kleine HF-Amplituden geht dieser Ausdruck über in $D^2 = (1+\omega^2)/3$; die Schnittpunkte liegen also um den Faktor $\sqrt{3}$ näher beim Zentrum als das bei dem 0°-Signal der Fall ist. Ist $\omega^2 > (5\,a + 2)/(a+4)$, so nimmt auch hier die Distanz der Schnittpunkte vom Zentrum zunächst mit zunehmendem h^2 ab, um bei grossen Werten schliesslich wieder zuzunehmen. Bei $h^2 = a^2 + \omega^2$ liegen die Schnittpunkte an der gleichen Stelle wie beim 0°-Signal ($D^2 = 1 + a$). Wie man Gleichung (17) entnimmt, gehen die Schnittpunkte für $h^2 = 3\,(a^2+\omega^2)/(2-a)$ ins Unendliche, d. h. sie verlieren hier ihren Sinn, und das Signal verläuft für diese und grössere HF-Amplituden ganz oberhalb der Nullinie.

Zum Schluss wollen wir noch das Integral der Dispersionssignale betrachten. Dies ist angebracht, da gerade das Verschwinden des Integrals des 0°-Dispersionssignals (in der geometrischen Interpretation als Fläche) als Kriterium benutzt wurde, um zu entscheiden, ob das Signal durch die Blochschen Differentialgleichungen beschrieben werden kann. Durch Einführen der Abkürzungen

$$A = \sqrt{1 + h^2/(a - i\,\omega)\,(1 - i\,\omega)}/\sqrt{1 + h^2/a} \qquad (Re\{A\} > 0) \tag{18a}$$

$$z = D/\sqrt{1 + h^2/a} \tag{18b}$$

$$r = 1 - i\,\omega \tag{18c}$$

und Benutzung der Gleichung (7a) erhält man für das Integral F:

$$F = \int_{-\infty}^{\infty} U_{1,1}(D)\cdot dD = \frac{h}{\sqrt{1+h^2/a}}\cdot\int_{-\infty}^{\infty}\frac{A^2 r - z^2}{(z^2+1)\,(z^2+r^2A^2)}\,dz.$$

Nach Durchführung der Integration, bei der man zweckmässig den Residuensatz anwendet, erhält man:

$$F = \pi\cdot\frac{h}{\sqrt{1+h^2/a}}\cdot\frac{A-1}{A\,r+1}. \tag{19}$$

Wie es sein muss, wird $A = 1$ für $\omega = 0$ und damit $F = 0$; ebenso wird, bei beliebigem ω, $A \to 1$ für $h \to 0$, so dass F für kleine h mit h^3 anwächst. Durch Entwicklung von A erhalten wir für $h^2/a \ll 1$:

$$F = \frac{h^3 \pi}{2a} \cdot \frac{-\omega^2 [2(1+\omega^2)+3a(a+1)] - i\omega[\omega^2(1+\omega^2)+a(a+1)(\omega^2-2)]}{(1+\omega^2)(a^2+\omega^2)(4+\omega^2)}. \quad (20)$$

Daraus geht hervor, dass bei kleinen HF-Amplituden beim 0^0-Dispersionssignal die Fläche unter der Nullinie immer grösser ist als über derselben. Das Integral des 90^0-Signals kann, je nach Grösse von ω, ersichtlich beide Vorzeichen haben, ist jedoch für $\omega > 1$ immer negativ. Diese Tatsachen können nützlich sein zur qualitativen Erklärung des Einflusses von H_0-Inhomogenitäten. Aus diesem Grunde betrachten wir F auch noch für grosse H_1-Amplituden. Für $2h^2 \gg \sqrt{(a^2+\omega^2)(1+\omega^2)}$ wird $A = \sqrt{a}/\sqrt{(a-i\omega)(1-i\omega)}$ und damit:

$$F = \pi\sqrt{a}\,\frac{\sqrt{a/(a-i\omega)(1-i\omega)}-1}{\sqrt{a(1-i\omega)/(a-i\omega)}+1}. \quad (21)$$

Diese Gleichung wird besonders einfach, wenn, was bei vielen Flüssigkeiten zutrifft, $a = 1$ ist. Dann wird nämlich

$$F = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{-\omega^2 + i\omega}{1+\omega^2}.$$

Da das Integral der Dispersionssignale unabhängig ist von Inhomogenitäten des konstanten Magnetfeldes H_0, könnte man daran denken, die letzte Gleichung zur Bestimmung von Relaxationszeiten zu benutzen. Jedoch dürfte dies wohl einfacher sein mit Hilfe der in Abschnitt 4c durchgeführten Betrachtungen.

4. Berücksichtigung der Feldinhomogenität.

4a. *Ableitung der Gleichungen zur Beschreibung von Signalen in inhomogenen Magnetfeldern.*

Es ist selbstverständlich, dass der grösste Teil der bisher erhaltenen Ergebnisse stark geändert wird, wenn das starke Magnetfeld H_0 merklich inhomogen ist. Um die Wirkung dieser Feldinhomogenität diskutieren zu können, machen wir eine spezielle Annahme über ihre Form: Der Bruchteil der Kerne, bei dem die Abweichung des Magnetfeldes gegenüber dem über alle Kerne gemittelten Wert zwischen H und $H + dH$ liegt, soll gegeben sein durch:

$$dN = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\Delta H_0}{H^2 + (\Delta H_0)^2} \cdot dH. \quad (22a)$$

Darin ist der Parameter ΔH_0 direkt ein Mass für die Grösse der Feldinhomogenität.

Um in einem Rechnungsgang die modifizierten 0^0- und 90^0-Signale des Dispersions- und Absorptions-Typus zu gewinnen, fassen wir die durch (7) gegebenen Ausdrücke für $U_{1,1}$ und $V_{1,1}$ in einer Funktion G zusammen, die folgendermassen definiert ist:

$$G_{1,1}(D) = U_{1,1}(D) + i\sqrt{1+h^2/(a-i\omega)(1-i\omega)}\cdot V_{1,1}(D). \quad (23\text{a})$$

Der bei $V_{1,1}$ stehende Faktor ist so gewählt, dass der explizite Ausdruck für $G_{1,1}(D)$ möglichst einfach wird. Da bezüglich D die Funktion $U_{1,1}(D)$ gerade, $V_{1,1}(D)$ ungerade ist, lassen sich aus (23a) $U_{1,1}$ und $V_{1,1}$ in eindeutiger Weise zurückgewinnen:

$$G_{1,1}(D) \pm G_{1,1}(-D) = \begin{cases} 2\,U_{1,1}(D) \\ 2\,i\sqrt{1+h^2/(a-i\omega)(1-i\omega)}\cdot V_{1,1}(D). \end{cases} \quad (24)$$

Setzen wir in (23a) wieder die durch (18) eingeführten Abkürzungen ein, so wird

$$G_{1,1}(z) = U_{1,1}(z) + i\,A\sqrt{1+h^2/a}\cdot V_{1,1}(z) = \frac{h}{1+h^2/a}\cdot\frac{i\,A-z}{(z+i\,A\,r)\,(z^2+1)}. \quad (23\text{b})$$

In Angleichung an diese Normierung können wir mit

$$\alpha = \frac{\Delta H_0/\Delta H}{\sqrt{1+h^2/a}} \equiv \frac{\Delta D_0}{\sqrt{1+h^2/a}} \quad (25)$$

für (22a) schreiben:

$$dN = \frac{1}{\pi}\frac{\alpha}{z^2+\alpha^2}\,dz. \quad (22\text{b})$$

Indem wir nun den durch (23b) gegebenen Ausdruck entsprechend (22b) mitteln, bekommen wir für die Funktion $G^*_{1,1}(z)$, welche die Signale im inhomogenen Magnetfeld beschreibt:

$$G^*_{1,1}(z) = U^*_{1,1} + i\,A\sqrt{1+h^2/a}\cdot V^*_{1,1} = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} G_{1,1}(x)\cdot\frac{\alpha}{(x-z)^2+\alpha^2}\,dx.$$

Indem man darin den durch (23b) gegebenen Ausdruck für $G_{1,1}$ einsetzt und die Integration durchführt, erhält man:

$$G^*_{1,1}(z) = \frac{h}{1+h^2/a}\left\{\frac{i\,(A-\alpha)-z}{[z+i\,(A\,r+\alpha)]\,[(z+i\,\alpha)^2+1]} + \frac{\alpha(A-1)}{(1+r\,A)\,[(z-i)^2+\alpha^2]}\right\}. \quad (26)$$

Da die Symmetrieeigenschaften der Dispersions- und Absorptionssignale bezüglich D bei der Mittelung durch das inhomogene Magnet-

feld erhalten bleiben, gelten für die Gewinnung von $U^*_{1,1}$ und $V^*_{1,1}$ aus (26) die gleichen Beziehungen wie die durch (24) gegebenen.

4b. *Diskussion der Signale bei kleinen HF-Amplituden mit Berücksichtigung der Feldinhomogenität.*

Wir wollen die aus (26) folgenden Ausdrücke für $U^*_{1,1}$ und $V^*_{1,1}$ nicht allgemein diskutieren, sondern uns darauf beschränken, (26) für so kleine normierte HF-Amplituden h zu betrachten, so dass alle in h quadratischen Glieder fortgelassen werden können. In diesem Fall, der für Spinbestimmungen von Interesse ist, verschwindet in (26) der zweite Term in der geschweiften Klammer, und es wird

$$G^*_{1,1}(D) = -\frac{h}{[D+i\,(1+\alpha-i\,\omega)]\,[D+i\,(1+\alpha)]}\,.$$

Ist weiterhin auch die Modulationsamplitude genügend klein, so können wir schreiben:

$$G^*_1(D) = U^*_1(D) + i\,V^*_1(D) \approx k\,G^*_{1,1}(D) = -\frac{k\,h}{(1+\alpha)^2}\cdot\frac{1}{\left[\frac{D}{1+\alpha}+i\left(1-\frac{i\,\omega}{1+\alpha}\right)\right]\left[\frac{D}{1+\alpha}+i\right]}\,. \tag{27}$$

Aus der Definition von k, h, D, ω, α sowie aus (27) geht hervor, dass die die Signale in inhomogenen Magnetfeldern beschreibende Gleichung (27) aus derjenigen für homogenes Feld ($\alpha = 0$) hervorgeht, indem man in der letzteren die bei der Definition von k, h, D und ω auftretende Grösse $1/\gamma\,T_2 = \Delta H$ durch $\Delta H^* = \Delta H + \Delta H_0$ ersetzt. Das bedeutet, dass bei genügend kleiner HF-Amplitude die Wirkung der Feldinhomogenität einzig in einer scheinbaren Verkleinerung der transversalen Relaxationszeit besteht:

$$1/T^*_2 = 1/T_2 + \gamma\cdot\Delta H_0.$$

Eine Diskussion des Wertebereichs von h, in dem die Näherung (27) noch gut ist, zeigt, dass im allgemeinen Abweichungen von (27) bei um so kleineren Werten der normierten HF-Amplitude h auftreten, je grösser die Feldinhomogenität ist. Die Inhomogenität des Magnetfeldes bewirkt durch diese zusätzliche Beschränkung von h eine Verkleinerung der maximalen Signalamplitude, wenn man, wie bei Spinbestimmungen, nur den Grenzfall kleiner HF-Amplituden zu betrachten wünscht.

4c. *Messung von Relaxationszeiten in inhomogenen Magnetfeldern.*

Es soll im folgenden untersucht werden, durch welche Vorschrift die zur Messung der Relaxationszeit T_2 vorgeschlagene Gleichung (9) zu ersetzen ist, wenn die Feldinhomogenität von der gleichen Grössenordnung (oder grösser) ist wie $1/\gamma T_2 = \Delta H$. Zu diesem Zweck betrachten wir wieder die Amplituden der Dispersionssignale in der Mitte der Resonanzkurve. Wegen $V_{1,1}^*(0) = 0$ ergibt sich aus (26), wenn wir uns wieder auf genügend kleine Modulationsamplituden beschränken:

$$U_1^*(0) \approx k\, G_{1,1}^*(0) =$$

$$= \frac{kh}{1+h^2/a} \cdot \frac{1}{1+\alpha} \cdot \frac{1}{1-i\omega} \cdot \left(1 - \frac{\alpha(2-i\omega)}{[A(1-i\omega)+1][A(1-i\omega)+\alpha]}\right). \tag{28}$$

Bei genügend kleiner HF-Amplitude ergibt sich daraus:

$$U_1^*(0) = \frac{kh}{(1+\Delta D_0)^2+\omega^2} \cdot \left(1 + \frac{i\omega}{1+\Delta D_0}\right). \tag{29}$$

Das Amplitudenverhältnis Q der 90°- und 0°-Dispersionssignale in der Mitte der Resonanzkurve wird damit

$$(Q)_{h\to 0} = \frac{\omega}{1+\Delta D_0}.$$

Wie es auch schon aus (9) und dem im Anschluss an (27) Gesagten hervorgeht, lässt sich daraus lediglich die durch die Feldinhomogenität verkleinerte Relaxationszeit T_2^* $(1/T_2^* = 1/T_2 + \gamma \cdot \Delta H_0)$ ermitteln, wenn ΔH_0 unbekannt oder zu gross ist. Das Verhalten von Q in dem Übergangsgebiet zwischen den Grenzfällen sehr kleiner und grosser HF-Amplituden betrachten wir nicht eingehend, da es sehr kompliziert sein kann und keine Eigenschaften zeigt, die sich messtechnisch verwerten lassen. Es sei nur soviel vermerkt: Mit wachsendem h kann Q sowohl zu- als abnehmen, und es ist sogar möglich, dass sowohl $\mathrm{Re}\{U_1^*\}$ als auch $J\{U_1^*\}$ bei kleinem h negativ werden. Dies ist leicht zu verstehen, wenn man zur Erklärung Gleichung (20) heranzieht.

Grosse Bedeutung hat jedoch der Fall, dass die HF-Amplitude H_1 und damit h gross ist. Aus (28) wird, ähnlich wie bei der Herleitung von (21), für $2h^2 \gg \sqrt{(a^2+\omega^2)(1+\omega^2)}$

$$U_1^* = \frac{k}{h} \cdot \frac{a}{1+\Delta D_0 a/h} \cdot \frac{1}{1-i\omega} \times$$

$$\times \left(1 - \frac{\Delta D_0}{h} \cdot \frac{2-i\omega}{(\sqrt{a(1-i\omega)/(a-i\omega)} + \Delta D_0/h)(1+\sqrt{a(1-i\omega)/(a-i\omega)})}\right). \tag{30}$$

Im Grenzfall sehr grosser Amplituden des hochfrequenten transversalen Magnetfeldes geht der Klammerausdruck in (30) gegen 1, und somit erhält man wieder für das Amplitudenverhältnis im Zentrum

$$(Q)_{\Delta D_0/h \to 0} = \omega\,,$$

d. h. man ist in der Lage, die Relaxationszeit T_2 trotz der Inhomogenität des Magnetfeldes H_0 zu messen. Dieses Ergebnis ist unabhängig von der Form der Inhomogenität, wie man auch leicht mit einer qualitativen Überlegung sieht: Wählt man h genügend gross, so werden die Signale sehr breit und die Amplituden von $J\{U_{1,1}\}$ und $\mathrm{Re}\{U_{1,1}\}$ sind in der Umgebung des Zentrums der Resonanzkurve praktisch konstant und ihr Verhältnis ist dort ω. In dem hier betrachteten Fall bewirkt die Feldinhomogenität eine Mittelung der Amplituden in der Umgebung des Zentrums. Da aber alle zu diesem Mittelwert beitragenden Werte im wesentlichen konstant sind, ist natürlich auch das Verhältnis der durch die Feldinhomogenität gemittelten Amplituden gleich ω.

Die Gleichung (30) erfährt eine wesentliche Vereinfachung, wenn wir die für viele Substanzen zutreffende Annahme $a = 1$ machen. Dann wird nämlich:

$$U_1^* = \frac{k}{h} \cdot \frac{1}{(1+\Delta D_0/h)^2} \cdot \frac{1+i\,\omega \Delta D_0/2\,h}{1-i\,\omega}\,.$$

Die Phase des komplexen Teiles dieses Ausdrucks können wir mit Hilfe des experimentell bestimmbaren Amplitudenverhältnisses Q etwas zweckmässiger beschreiben. Mit den Grössen

$$\varphi = \mathrm{arctg}\, Q; \qquad \varphi_0 = \mathrm{arctg}\, \omega$$

wird nämlich

$$\mathrm{tg}\,(\varphi - \varphi_0) = \omega \cdot \Delta H_0/2\,H_1 \tag{31 a}$$

oder, wenn $(\omega \cdot \Delta H_0/2\,H_1)^2/3 \ll 1$:

$$\varphi = \varphi_0 + \omega \cdot \Delta H_0/2\,H_1\,. \tag{31 b}$$

Aus (31 b) folgt ein einfaches graphisches Verfahren zur Bestimmung von ω: Trägt man die experimentell bestimmten φ gegen $1/H_1$ auf, so muss diese Darstellung für genügend grosse H_1 in eine Gerade übergehen, deren Schnittpunkt mit der φ-Achse φ_0 und damit ω ergibt. Wie man aus (30) ersieht, ist diese Darstellung auch ohne die Voraussetzung $a = 1$ gültig. Die Gleichung (31 a) dagegen ist nur für nicht zu sehr von 1 verschiedene a gültig, dafür ist, wenn man einen nicht zu schlechten Näherungswert für φ_0 einsetzt, die entsprechende graphische Darstellung über einen grösseren $1/H_1$-Bereich

eine Gerade, da in diesem Fall nicht $(\omega \cdot \Delta H_0/2\, H_1)^2/3 \ll 1$ vorausgesetzt werden muss.

In Fig. 4 ist die entsprechend (31b) erfolgte Auswertung einer Relaxationszeitmessung an Protonen in einer $2{,}3 \cdot 10^{-2}$ molaren wässerigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung wiedergegeben. Der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate gibt $\omega = 1{,}3$, was bei der verwendeten Modulationsfrequenz $\omega_M/2\pi = 79$ Hz zu einer transversalen Relaxationszeit von $T_2 = 2{,}63 \cdot 10^{-3}$ sec führt. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit Messungen, die HAHN[7]) mit Hilfe der Spin-Echo-Methode durchgeführt hat. Aus der Neigung der Extrapolationsgeraden sowie aus Messungen bei kleiner HF-Amplitude folgt, dass

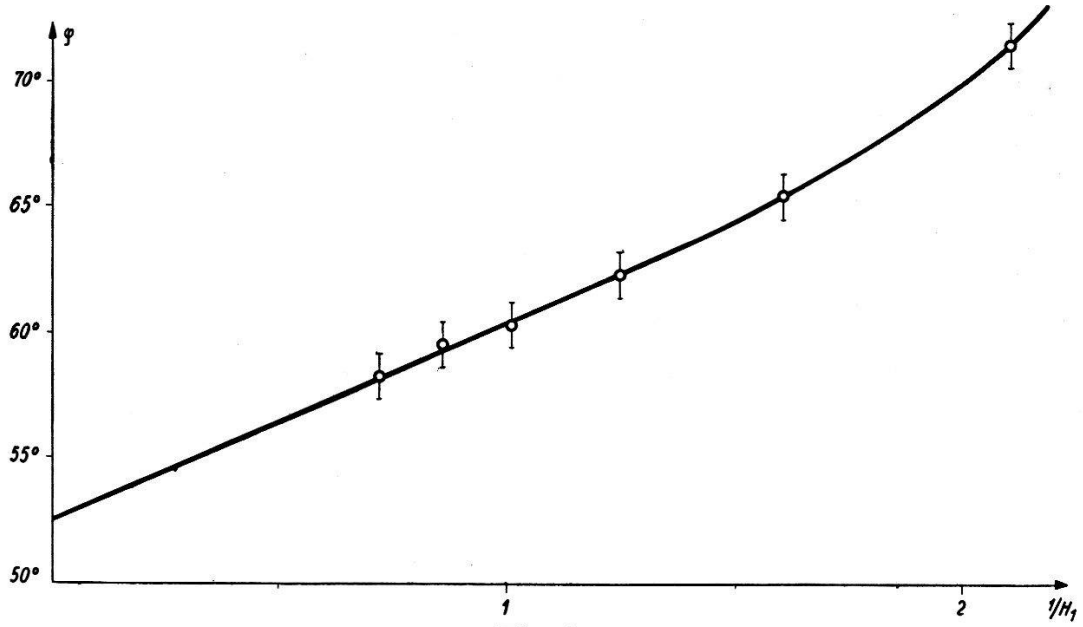

Fig. 4.

T_2-Bestimmung an Protonen (Abszissenmaßstab willkürlich).

die Feldinhomogenität in diesem Experiment mit $\Delta H_0 \approx 8 \cdot 10^{-2}$ Gauss erheblich grösser war als die Linienbreite ΔH, die sich aus der Relaxationszeit zu $\Delta H = 1/\gamma T_2 = 1{,}43 \cdot 10^{-2}$ Gauss ergibt.

Damit das oben beschriebene Verfahren zur Bestimmung von ω anwendbar ist, muss im allgemeinen verlangt werden, dass $\omega \cdot \Delta H_0/H_1$ kleiner als 1 gemacht werden kann. Ist ω von der Grössenordnung 1, und nimmt man für ΔH_0 den auch bei grossen Feldern gut erreichbaren Wert 0,1 Gauss an, so ist diese Bedingung leicht zu erfüllen, da H_1 ohne Schwierigkeiten auf ungefähr 1 Gauss gegracht werden kann. Man gerät daher erst dann in Schwierigkeiten, wenn T_2 so gross ist, dass man experimentell schwierig zu handhabende Modulationsfrequenzen benutzen muss, um ω in der Grössenordnung 1 halten zu können. Das bedeutet, dass man ohne grossen Aufwand

mit dieser Methode transversale Relaxationszeiten bis zu dem relativ hohen Wert von rund 0,1 sec messen kann.

Der Vorteil der hier beschriebenen Methode gegenüber der Spin-Echo-Methode[7]) scheint uns darin zu bestehen, dass entsprechend der bei unserem Verfahren benutzten kleinen Bandbreite sehr viel schwächere Signale für die Messung zugänglich sind. Obgleich die Messung weit oberhalb der Sättigung durchgeführt wird, bedeutet dies keinen wesentlichen Verlust an Signalamplitude, da bei grosser HF-Amplitude auch die Modulationsamplitude entsprechend vergrössert werden kann. Wegen der Mittelungseigenschaft der Feldinhomogenität wird im allgemeinen nicht ganz der durch (12) gegebene Wert angewandt werden können, jedoch ist die Grössenordnung der nach (12) zulässigen Amplitude sicher richtig.

Ähnlich wie bei der Spin-Echo-Methode ist auch hier die Bestimmung von a und damit T_1 mit etwas mehr Schwierigkeiten verbunden als die Messung von T_2. Die Möglichkeit einer T_1-Bestimmung ist jedoch prinzipiell gegeben, da die Signalamplitude bei kleiner HF-Amplitude nach (29) von a unabhängig, bei grosser HF-Amplitude nach (30) proportional zu a ist. Demgemäss lässt sich a aus der Grösse der Signale bei kleinen und grossen HF-Amplituden ermitteln. Es geht aber bei einer derartigen Messung die absolute Grösse von H_1 quadratisch ein, und sie wird sich daher nicht mit der Genauigkeit durchführen lassen, wie das bei der T_2-Bestimmung möglich ist.

5. Anwendung auf Spinbestimmungen.

5a. *Berücksichtigung des Modulationseffektes bei Spinbestimmungen.*

Von Proctor[8]) und anderen Autoren sind Spinbestimmungen durchgeführt worden, die darauf beruhen, dass die Amplitude des Kerninduktionssignals der Kerne mit dem noch unbekannten Spin mit der Amplitude des Signals bekannter Bezugskerne verglichen wird. Wir wollen zunächst die diesem Messverfahren entsprechende Gleichung zur Ermittlung des Spins mit Berücksichtigung des Modulationseffektes angeben und im Zusammenhang damit auch die bisher benutzten Formeln diskutieren.

Vergleicht man bei gleicher Geometrie und gleicher Frequenz des transversalen magnetischen Wechselfeldes die Zentralamplituden A der 0^0-Dispersionssignale, so folgt aus der Definition von U_1 und der Suszeptibilität der Kerne ($\varkappa = n \cdot I \cdot (I+1) \cdot \gamma^2/3kT$):

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{[n \cdot I \cdot (I+1) \cdot \gamma \cdot Re\{U_1\}]_2}{[n \cdot I \cdot (I+1) \cdot \gamma \cdot Re\{U_1\}]_1}.$$

Darin bezeichnet I den Spin der betreffenden Kerne und n deren Anzahl pro cm³. Werden die Messungen genügend weit unterhalb der Sättigung und mit genügend kleiner Modulationsamplitude durchgeführt, so muss nach (27) der Einfluss der Inhomogenität des Magnetfeldes H_0 nicht explizit berücksichtigt werden, wenn überall an Stelle der hier nicht interessierenden Relaxationszeit T_2 die durch $1/T_2^* = 1/T_2 + \gamma \cdot \Delta H_0$ gegebene Relaxationszeit T_2^* eingesetzt wird. Daher erhalten wir unmittelbar aus (8):

$$Re\{U_1\} = \frac{kh}{1+\omega^2} = \frac{H_1 H_M}{2\,(\omega_M/\gamma)^2} \cdot \frac{\omega^2}{1+\omega^2}.$$

Da darin $\omega = Q$ ist, erhalten wir für das Amplitudenverhältnis der beiden Signale:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{[n \cdot I \cdot (I+1) \cdot \gamma^3 \cdot H_1 H_M Q^2/(1+Q^2)]_2}{[n \cdot I \cdot (I+1) \cdot \gamma^3 \cdot H_1 H_M Q^2/(1+Q^2)]_1}. \tag{32}$$

Die bisher für die Spinbestimmung benutzte Gleichung erhält man aus (32) dadurch, dass man darin $(1 + 1/Q^2)/\gamma^2$ durch das Quadrat der experimentell ermittelten Signalbreite ersetzt. Nach (15b) sind diese beiden Formulierungen vollständig äquivalent, wenn man als Mass für die Signalbreite die Schnittpunkte der Dispersionssignale mit der Nullinie wählt. Benutzt man jedoch z. B. die Distanz der Minima der Dispersionssignale, so können bei Vernachlässigung des Modulationseffektes merkliche Fehler auftreten, wenn die Relaxationszeiten der beiden Kernarten wesentlich verschieden sind. Etwas verwickelter sind die Verhältnisse, wenn der Spin aus dem Amplitudenverhältnis von Absorptionssignalen ermittelt wird. In diesem Falle lässt sich keine gleich einfache und allgemein gültige Beziehung wie (28) aufstellen, wir können jedoch einen Korrekturfaktor K angeben, mit dem in der bisher benutzten Gleichung die jeweiligen Signalamplituden versehen werden müssen. K ist in guter Näherung gegeben durch:

$$K = \frac{\sqrt{3\,\omega^2 + 1/(1+\omega^2)}}{1 - \omega^2/4\,(1+\omega^2)}.$$

Da z. B. für $\omega = 1$ der Korrekturfaktor $K = 2{,}15$ wird, sind auch hier grosse Fehlermöglichkeiten vorhanden, wenn die Relaxationszeiten der beiden Kernarten verschieden sind und der Modulationseffekt nicht berücksichtigt wird.

5b. *Bestimmung des Spins von Cr^{53}.*

Das Kerninduktionssignal von Cr^{53} wurde von ALDER und HALBACH[9]) und, unabhängig davon, etwas später von JEFFRIES und SOGO[10]) gefunden. Mit dem Spin I = 3/2 folgt aus den beiden übereinstimmenden Messungen des gyromagnetischen Verhältnisses für das magnetische Moment von Cr^{53} $\mu = -0{,}47351 \pm 0{,}00006$. Da der Spin von Cr^{53} nur aus der Hyperfeinstruktur von paramagnetischen Resonanzspektren gemessen wurde[11])[12]), schien es wünschenswert, den Spin noch mit einer anderen Methode zu bestimmen. Dies wurde mit Hilfe der Kerninduktion und unter Benutzung von (32) durchgeführt.

Für die Spinbestimmung wurde einerseits das Cr^{53}-Signal in einer 5,18-molaren Na_2CrO_4-Lösung, andererseits das D-Signal einer 1,08-molaren wässerigen $MnSO_4$-Lösung mit 24,6% D_2O-Gehalt benützt. Unter Berücksichtigung der natürlichen Isotopenhäufigkeit des Cr^{53} von 9,55%[13]) folgte aus den Amplituden der beiden Signale für den Spin von Cr^{53}: $I = 1{,}63 \pm 0{,}2$. Da die nächsten prinzipiell möglichen Werte für den Spin (0,5; 2,5) genügend weit ausserhalb der Fehlergrenze liegen, führt diese Messung zu

$$I\,(Cr^{53}) = 3/2.$$

Dieses Resultat bestätigt die Angabe von BLEANEY und BOWERS[11])[12]) und ist damit in Übereinstimmung mit der aus dem Schalenmodell der Kerne folgenden Aussage, dass das ungerade 29. Neutron ein $p_{3/2}$-Neutron ist.

Die Durchführung der Spinbestimmung bereitete insofern gewisse Schwierigkeiten, als es schwer ist, paramagnetische Zusätze zu finden, die das Cr-Signal genügend verbreitern, ohne einen Teil der Substanz in Dichromat zu überführen. Daher haben wir auf die Beifügung paramagnetischer Zusätze verzichtet und uns den Umstand zunutze gemacht, dass die Signale mit zunehmender Konzentration breiter werden. Bei der etwas übersättigten, jedoch noch sehr stabilen 5,18-molaren Lösung war die Linienbreite $1/\gamma T_2 \approx 0{,}2$ Gauss. Wir waren auf eine so breite Linie angewiesen, da das Cr-Signal an sich schon ziemlich klein ist und die Signalamplitude nach (29) bei schmalen Linien infolge des starken Modulationseffektes ($\Delta H_M = \omega_M/\gamma \approx 0{,}33$ Gauss) und der Wirkung der Feldinhomogenität zusätzlich stark reduziert wird.

6. Apparatur.

Die Messungen wurden in dem Feld eines wassergekühlten Elektromagneten mit einem Poldurchmesser von 25 cm und einer Poldistanz von 4 cm durchgeführt. Die Feldinhomogenität beträgt bei

einem maximalen Feld von 12000 Gauss und einem Probenvolumen von 4 cm^3 rund 0,1 Gauss. Der Magnetstrom ist elektronisch stabilisiert und die relative Stabilisierung beträgt, zusammen mit der eingebauten Kompensation, ungefähr 10^4. Der Hochfrequenzteil der Apparatur ist vom Blochschen Typus. Die gesamte Anordnung unterscheidet sich, wenn man von unwesentlichen Details absieht, nur in einem Punkt von gleichartigen Anordnungen[2][8]: Mit Hilfe zweier zusätzlicher Phasenschieber kann dem Steuersignal für den phasenempfindlichen Demodulator wahlweise eine zusätzliche Phasenverschiebung von 90° oder 180° erteilt werden (Fig. 5). Für die Messung wird nur ein Phasendrehglied benutzt, das zweite Glied dient zur Kontrolle, ob das benutzte Glied auch tatsächlich eine Phasenverschiebung von genau 90° macht. Dieser Test wird zweckmässig folgendermassen durchgeführt: Unmittelbar nach der HF-Demodulation gibt man die Speisespannung der Modulationsspulen

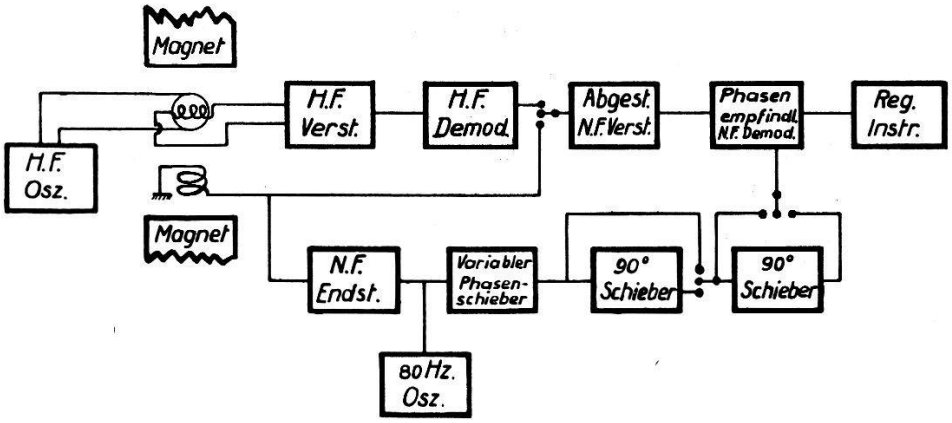

Fig. 5.
Blockschema der Apparatur.

auf den NF-Verstärker und stellt dann fest, ob bei gleichzeitigem Ein- und Ausschalten der beiden Phasenschieber der Ausschlag auf dem Registrierinstrument bei gleicher absoluter Grösse sein Vorzeichen kehrt. Ist dies der Fall, so verursachen die beiden Phasenschieber zusammen eine Drehung um 180°. Sodann kontrolliert man bei nacheinander erfolgendem Einschalten je eines der beiden Glieder, ob der Ausschlag auf dem Instrument konstant bleibt. Trifft auch das zu, so macht jedes Glied die gleiche Phasendrehung und damit genau 90°. Praktisch führt man diese Kontrolle am besten so durch, dass man vor jedem der beiden Schritte mit Hilfe des kontinuierlich variablen Phasenschiebers auf dem Instrument den Ausschlag Null einstellt, der sich dann durch das jeweilige Umschalten nicht ändern darf. Auf diese Weise ist es möglich, mit grossem Testsignal zu arbeiten und daher eine entsprechende Genauigkeit ($\approx 20'$)

zu erzielen. Ausserdem gewinnt man damit bei dem zweiten Kontrollschritt automatisch die richtige Einstellung des kontinuierlich regelbaren Phasenschiebers für die Messung der Kerninduktionssignale. Voraussetzung für die Richtigkeit dieser Einstellung ist, dass Modulations-Spannung und -Feld praktisch in Phase sind sowie genügende Kleinheit der Gruppenlaufzeit des HF-Teiles. Dies lässt sich z. B. leicht nachprüfen durch Aufnahme eines extrem breiten Protonensignals mit einem ω von der Grössenordnung 1/500. Nimmt man ein derartiges Signal mit 90^0-Demodulation auf, so sollte es verschwindend klein sein verglichen mit dem 0^0-Signal. Bei der hier benützten Apparatur traf das nicht ganz zu; aus dem Amplitudenverhältnis von 0^0- und 90^0-Signal folgte ein Fehler der Phase von $5{,}5^0$, eine Korrektur, die dann später an den Messungen entsprechend angebracht wurde.

Abschliessend möchte ich Herrn Dr. F. Alder, mit dem ich gemeinsam die Apparatur aufgebaut habe, sowie Herrn Prof. Dr. E. Baldinger, der besonders am Bau der Magnetstabilisierung beteiligt war, für ihre Hilfe danken. Die Pläne für den Elektromagneten wurden freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. H. Staub zur Verfügung gestellt. Herr Prof. Dr. H. Erlenmeyer und seine Mitarbeiter, Herr Dr. S. Fallab und Herr Dr. T. Weil, haben mich wesentlich durch Diskussionen im Zusammenhang mit chemischen Fragen unterstützt. Ganz besonders möchte ich meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Huber, danken, unter dessen Leitung diese Untersuchung entstand.

Literatur.

1) F. Bloch, Phys. Rev. **70**, 460 (1946).
2) N. Bloembergen, E. M. Purcell und R. V. Pound, Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
3) R. Karplus, Phys. Rev. **73**, 1027 (1948).
4) B. Smaller, Phys. Rev. **83**, 812 (1951).
5) I. H. Burgess und R. M. Brown, Rev. Scient. Instr. **23**, 334 (1952).
6) B. A. Jacobsohn und R. K. Wangsness, Phys. Rev. **73**, 942 (1948).
7) E. L. Hahn, Phys. Rev. **80**, 580 (1950).
8) W. G. Proctor, Phys. Rev. **79**, 35 (1950).
9) F. Alder und K. Halbach, Helv. Phys. Acta **26**, 426 (1953).
10) C. D. Jeffries und P. B. Sogo, Phys. Rev. **91**, 1286 (1953).
11) B. Bleaney und K. D. Bowers, Proc. Phys. Soc. **64A**, 1135 (1951).
12) K. D. Bowers, Proc. Phys. Soc. **65A**, 860 (1952).
13) J. R. White und A. E. Cameron, Phys. Rev. **74**, 991 (1948).