

Zur Messung kernmagnetischer Relaxationszeiten aus freien Präzessionsbewegungen

Von GÜNTHER LAUKIEN

Aus dem I. Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforsch. **11 a**, 266—273 [1956]; eingegangen am 14. Dezember 1955)

Regt man kernmagnetische Präzessionsbewegungen durch zwei Hochfrequenzimpulse an, dann erhält man drei zeitlich getrennte Kernsignale — zwei Abklingkurven und ein Echo —. Aus deren Verlauf lassen sich die beiden Relaxationszeiten T_1 und T_2 direkt und zum Teil auch unabhängig von allen experimentellen Größen bestimmen. In der vorliegenden Arbeit wird dies im einzelnen diskutiert und abgeleitet.

Kurze Spin—Spin-Relaxationszeiten ($\gamma B T_2 \ll 1$) können aus dem exponentiellen Abfall der Abklingkurven ermittelt werden, wenn die relative Halbwertsbreite der Feldverteilung $B/H_1 \ll 1$ ist. Lange Relaxationszeiten T_2 lassen sich aus der Amplitudenabnahme einer mit zunehmendem Impulsabstand aufgenommenen Echofolge ermitteln. Die quantitative Behandlung zeigt, daß deren Verlauf von den Daten des Impulsprogramms und von allen anderen experimentellen Größen unabhängig ist. Justierfehler können die Meßergebnisse also prinzipiell nicht verfälschen. Damit wird es möglich, durch eine absichtliche Vergrößerung der Feldinhomogenität auch im Zwischenbereich T_2 zu bestimmen.

Zur Messung der Spin—Gitter-Relaxationszeit hat man den Amplitudenverlauf des zweiten Abfalls* zu untersuchen. Beobachtet man dessen exponentiellen Anstieg und trägt diesen logarithmisch auf, dann werden die Meßergebnisse ebenfalls von Justierfehlern unabhängig. Man kann aber auch den Abstand des Amplitudenminimums vom ersten Impuls bestimmen und daraus T_1 errechnen. In diesem Fall muß wiederum $B/H_1 \ll 1$ vorausgesetzt werden. Ferner gehen der Drehwinkel des ersten Impulses und der Resonanzabstand bzw. deren Justierfehler in die Auswertung ein.

Gemessen wurden Relaxationszeiten von Eisen(III)nitrat-, Kupfersulfat-, Nickelsulfat und Nickelchlorid-Lösungen.

Beobachtet man kernmagnetische Resonanzen mit einem der bekannten Verfahren zur Untersuchung erzwungener Präzessionsbewegungen¹, dann hängen die Formen und Breiten der Resonanzlinien einmal von den durch zwei Relaxationszeiten T_1 und T_2 charakterisierten Eigenschaften der untersuchten Substanz, zum anderen aber auch von experimentellen Größen, wie der Stärke des anregenden Hochfrequenzfeldes H_1 , der Geschwindigkeit des Resonanzdurchgangs und der Form und Halbwertsbreite der Magnetfeldinhomogenität ab. Kennt man alle experimentellen Daten oder sorgt man zum mindesten dafür, daß ihr Einfluß auf die Resonanzlinien verschwindend klein wird — etwa durch eine sorgfältige Homogenisierung des Magnetfeldes —, dann kann man die Spin—Gitter-Relaxationszeit T_1 und die Spin—Spin-Relaxationszeit T_2 aus den Meßergebnissen errechnen. Neben diesen indirekten Methoden zur Bestimmung kernmagnetischer Relaxationszeiten ist auf ein Verfahren zu deren expliziter, also direkter Messung hingewiesen worden². Es fußt auf

der Beobachtung von freien, durch Einzelimpulse oder Impulsgruppen angestoßenen Präzessionsbewegungen. In einer vorangegangenen Arbeit³ wurde systematisch untersucht, welche Amplituden und Formen die durch ein oder zwei Impulse beliebig verschiedener Breite angeregten Präzessionssignale in und außerhalb Resonanz haben. In der vorliegenden Arbeit soll ein Überblick über die dabei prinzipiell möglichen Meßverfahren gegeben werden, insbesondere soll aber diskutiert werden, in welchem Umfang die Auswertung der Meßergebnisse von der Kenntnis der experimentellen Daten, bzw. von deren Justiergenauigkeit abhängt. Solche die Signale bestimmenden experimentellen Größen sind neben den Substanzdaten⁴ T_1 und T_2 die Beträge der Anregungswinkel $\alpha_r = \gamma H_1 t_r$, die relative Halbwertsbreite B/H_1 und der relative mittlere Resonanzabstand h/H_1 bzw. in Resonanz dessen Justierfehler. Eine solche Betrachtung ist auch deshalb notwendig, weil alle anschaulichen Aussagen über das Zustandekommen der Präzessionssignale, über deren Extrem-

* In Abhängigkeit von dem Impulsabstand gemessen.

¹ F. BLOCH u. Mitarb., E. M. PURCELL u. Mitarb. u. a.

² E. L. HAHN, Phys. Rev. **80**, 580 [1950].

³ G. LAUKIEN, Z. Naturforsch. **11 a**, 222 [1956].

⁴ Diffusion soll nicht mit berücksichtigt werden.

werte in Funktion der Anregungswinkel und über den Abstand des Echomaximums von der Impulsgruppe nur in erster Näherung gültig sind.

I. Einfluß der Koppelungen zur Umgebung auf die Präzessionsbewegung infinitesimaler Momente

Phänomenologisch läßt sich der Einfluß von Relaxationseffekten auf Präzessionsbewegungen leicht beschreiben. Im thermodynamischen Gleichgewicht existieren keine zur Magnetfeldrichtung transversalen Komponenten der infinitesimalen Momente. Die zur Feldrichtung parallele Komponente eines solchen Momentes ist dagegen dem Betrage nach gleich dem statischen, paramagnetischen Moment der zugehörigen Kerne. Die Koppelungen der Kerne zur Umgebung werden somit beschrieben durch Differentialgleichungen (z-Achse parallel zur Feldrichtung):

$$\dot{x} = -x/T_2, \quad \dot{y} = -y/T_2, \quad \dot{z} = -(z - z_0)/T_1,$$

in denen die Konstanten T_1 und T_2 physikalisch als Relaxationszeiten zu deuten sind. Ergänzt man die Grundgleichung kernmagnetischer Präzessionsbewegungen $\dot{\mathcal{M}} = \gamma[\mathcal{M} \times \mathcal{H}]$ durch die angeschriebenen Dämpfungsglieder, dann erhält man die bekannten Blochschen Gleichungen. Während der kurzen Einschaltdauer von Hochfrequenzimpulsen ist für den Versuchsablauf nur die Grundgleichung maßgebend; vorausgesetzt, daß die Impulsdauer klein gegen die zur Verfügung stehende Beobachtungszeit und damit gegen die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 ($T_1 \geq T_2$) ist⁵. In der Beobachtungszeit wird der Versuchsablauf im wesentlichen – in Resonanz exakt** – nur durch die Dämpfungsglieder beschrieben, da die Präzessionsbewegung durch eine Koordinatentransformation in ein mit der LARMOR-Frequenz der Kerne rotierendes System eliminiert werden kann. Gerade dies ist ein Kennzeichen der Beobachtung freier Präzessionsbewegungen. Es ist nicht nur die Anregung und Beobachtung im Experiment zeitlich getrennt, sondern es können auch bei der theoretischen Beschreibung die Präzessions- und Dämpfungsanteile der Blochschen Differentialgleichung nacheinander berücksichtigt werden.

Nach der ersten Drehung eines Kernspinsystems durch einen Impuls gelten demnach unter der obigen Voraussetzung unverändert für ein infinitesimales Moment in einem mit der Impulsträgerfrequenz mitrotierenden Koordinatensystem (x', y', z') die früher³ Gl. (4) abgeleiteten Komponentengleichungen:

$$\dot{x}' = \frac{u}{1+u^2} (1 - \cos\{\alpha_1 \sqrt{1+u^2}\}) ;$$

$$\dot{y}' = \frac{1}{\sqrt{1+u^2}} \sin\{\alpha_1 \sqrt{1+u^2}\} ;$$

$$\dot{z}' = \frac{1}{1+u^2} (u^2 + \cos\{\alpha_1 \sqrt{1+u^2}\})$$

($u = h/H_1$ = relativer Resonanzabstand; h = absoluter Resonanzabstand im rotierenden System; $\alpha_1 = \gamma H_1 t_1$ = Anregungswinkel; t_1 = Impulsdauer; γ = gyromagnet. Verhältnis). In der nachfolgenden Beobachtungszeit sind die Gln. (5) der früheren Arbeit³ durch Dämpfungsglieder zu ergänzen. Es ist (t vom Impulsende gerechnete Zeit):

$$\begin{aligned} x', y' = & \left[\pm \frac{u}{1+u^2} (1 - \cos\{\alpha_1 \sqrt{1+u^2}\}) \right]_{\sin}^{\cos} (\gamma h t) \\ & + \frac{1}{\sqrt{1+u^2}} \sin\{\alpha_1 \sqrt{1+u^2}\} \left[\right]_{\cos}^{\sin} (\gamma h t) \Big] e^{-t/T_2}, \end{aligned} \quad (1)$$

$$z' = 1 - \left(1 - \left[\frac{u^2}{1+u^2} + \frac{1}{1+u^2} \cos\{\alpha_1 \sqrt{1+u^2}\} \right] \right) e^{-t/T_1}$$

($z_0 = 1$ gesetzt).

Dabei sind die in den eckigen Klammern eingeschlossenen Ausdrücke die nichtrelaxierten Komponenten. Faßt man die z' -Komponente anders zusammen:

$$z' = (1 - e^{-t/T_1}) + \left[\frac{u^2}{1+u^2} + \frac{1}{1+u^2} \cos\{\alpha_1 \sqrt{1+u^2}\} \right] e^{-t/T_1},$$

dann ist zu erkennen, daß man sich ihre Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht auch aus zwei Vorgängen zusammengesetzt vorstellen kann. Das ursprüngliche Moment verschwindet im Lauf der Zeit ebenso wie die transversalen Komponenten nur mit der Relaxationszeit T_1 . Daneben stellt sich aber der Gleichgewichtswert z_0 erneut ein.

Entsprechend findet man für die Komponenten des infinitesimalen Momentes nach einem zweiten Impuls die Gln. (2), wo t vom Ende des zweiten Impulses an gerechnete Zeit; t_2 Abstand der beiden Impulse; $\alpha_3 = \gamma H_1 t_3$ Drehwinkel des zweiten Impulses:

⁵ Auf die Verhältnisse bei der Impuls-Anregung von Signalen sehr kurzer Spin-Spin-Relaxationszeiten soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

** Im homogenen Feld.

$$\begin{aligned}
 x', y' = & \\
 & + \exp[-(t_2 + t)/T_2] \cdot \left[\pm f_1 \cos\{\gamma h(t_2 + t)\} + f_2 \sin\{\gamma h(t_2 + t)\} + f_3 \cos\{\gamma h(t_2 - t)\} \pm f_4 \sin\{\gamma h(t_2 - t)\} \right] \\
 & + e^{-t/T_2} (1 - f_5 e^{-t_2/T_1}) \left[\pm f_6 \sin\{\gamma h t\} \pm f_7 \cos\{\gamma h t\} \right]. \quad (2)
 \end{aligned}$$

Darin sind die zur Abkürzung eingeführten Ausdrücke f_v Funktionen der Anregungsdaten u , $a_1 = \alpha_1 \sqrt{1+u^2}$ und $a_3 = \alpha_3 \sqrt{1+u^2}$:

$$\begin{aligned}
 f_1 &= \frac{u}{1+u^2} \left[\cos a_3 - \cos(a_1 + a_3) + \frac{1}{2(1+u^2)} (1 - \cos a_1) (1 - \cos a_3) \right], \\
 f_2 &= \frac{1}{(1+u^2)^{1/2}} \left[-\sin a_3 + \sin(a_1 + a_3) + \frac{1}{2(1+u^2)} (\sin a_1 (1 - \cos a_3) + 2 \sin a_3 (1 - \cos a_1)) \right], \\
 f_3 &= \frac{u}{2(1+u^2)^2} (1 - \cos a_1) (1 - \cos a_3), \quad f_4 = \frac{1}{2(1+u^2)^{3/2}} \sin a_1 (1 - \cos a_3), \\
 f_5 &= \frac{1}{1+u^2} (1 - \cos a_1), \quad f_6 = \frac{1}{(1+u^2)^{1/2}} \sin a_3, \quad f_7 = \frac{u}{1+u^2} (1 - \cos a_3). \quad (3)
 \end{aligned}$$

Die Gln. (2) gehen über in (1), wenn entweder die Relaxationszeiten T_1 und T_2 sehr kurz sind oder der Abstand der beiden Impulse t_2 sehr lang ist. Das Kernspinsystem befindet sich dann im Zeitpunkt t_2 bereits wieder im thermischen Gleichgewicht. Die vier ersten Glieder der Gl. (2) gehen aus den ungedämpften Gln. (8) (l. c.³) einfach dadurch hervor, daß ihr Betrag jetzt mit dem Faktor $\exp[-(t_2 + t)/T_2]$ abnimmt. Ihre Größen hängen also, abgesehen von den Anregungsbedingungen, nur von dem Verhältnis der Gesamtzeit $t_2 + t$ zur Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 ab. Dagegen sind

die neu hinzugekommenen Glieder Funktionen bei der Relaxationszeiten.

II. Meßverfahren — Abhängigkeit von Justierfehlern

Integriert man zur Berechnung der resultierenden Momente die Gl. (1) über eine Feldverteilung mit dem Mittelwert h und der Halbwertsbreite B , die durch eine Fehlerfunktion beschrieben werden kann, dann erhält man für die transversalen resultierenden Komponenten nach einem ersten Impuls die Gleichungen:

$$\begin{aligned}
 M_{x'}, M_{y'} = & M_0 \exp[-t/T_2] \exp[-\frac{1}{2} \gamma^2 B^2 t^2] \cdot \left[\left(\pm \cos\{\gamma h t\} C_0 + \frac{\sin\{\gamma h t\}}{\cos\{\gamma h t\}} S_0 \right) \right. \\
 & \left. + \gamma B t \left(-\frac{\sin\{\gamma h t\}}{\cos\{\gamma h t\}} C_1 \pm \cos\{\gamma h t\} S_1 \right) \frac{B}{H_1} + (1 - \gamma^2 B^2 t^2) \left(\pm \cos\{\gamma h t\} C_2 + \frac{\sin\{\gamma h t\}}{\cos\{\gamma h t\}} S_2 \right) \frac{B^2}{H_1^2} + \dots \right],
 \end{aligned}$$

wobei die C_v und S_v Koeffizienten von Reihenentwicklungen der Funktionen

$$C = \frac{u}{1+u^2} (1 - \cos\{\alpha_1 \sqrt{1+u^2}\}) \quad \text{und} \quad S = \frac{1}{(1+u^2)^{1/2}} \sin\{\alpha_1 \sqrt{1+u^2}\} \quad \text{um } \bar{u}$$

sind. Beobachtet wird im Experiment die der x', y' -Ebene angehörende Komponente des resultierenden Momentes:

$$\begin{aligned}
 M_{x', y'} = & M_0 \exp[-t/T_2] \exp[-\frac{1}{2} \gamma^2 B^2 t^2] \cdot [(C_0^2 + S_0^2) + 2 \gamma B t (C_0 S_1 - S_0 C_1) (B/H_1) \\
 & + \gamma^2 B^2 t^2 (C_1^2 + S_1^2) (B^2/H_1^2) + 2(1 - \gamma^2 B^2 t^2) (C_0 C_2 + S_0 S_2) (B^2/H_1^2) \\
 & + 2 \gamma B t (1 - \gamma^2 B^2 t^2) (S_1 C_2 - C_1 S_2) (B^3/H_1^3) + \dots]^{1/2}. \quad (4)
 \end{aligned}$$

Aus der Rekursionsformel (12)³ folgt, daß auch alle höheren Glieder den Faktor $\exp[-\frac{1}{2} \gamma^2 B^2 t^2]$ enthalten. Damit ist die angegebene Schreibweise zulässig. Ist $B/H_1 \ll 1$, dann wird die Zeitabhängigkeit des Signals nur durch die beiden Exponen-

tialfunktionen bestimmt, und es gilt für sie mit $p = \gamma B T_2$:

$$M/M_0 = \exp[-\gamma B t/p - \gamma^2 B^2 t^2/2].$$

Es ist trivial, daß der transversal beobachtete Verlauf freier Präzessionsbewegungen von der longitu-

dinalen Spin – Gitter-Relaxationszeit unabhängig ist. Die transversale Spin – Spin-Relaxationszeit T_2 und ebenso die Halbwertsbreite B des Feldes können aber aus der Form des Abfalls nur dann erschlossen werden, wenn $B/H_1 \ll 1$ und zugleich $p \ll 1$ bzw. zur B -Bestimmung $p \gg 1$ ist. Dies bleibt auch gültig, wenn man die Voraussetzung $t_1 \ll T_{1,2}$ fallen läßt. Zwar hängt dann der Amplitudenfaktor, also in (4) der Wurzelausdruck, auch von T_1 und T_2 ab, an der Form des Präzessionssignals ändert sich jedoch nichts, solange $B/H_1 \ll 1$ ist. Zu beachten ist, daß schon für $p = 1$, also für eine Relaxationszeit T_2 der Größe $1/\gamma B$ das im Experiment zu beobachtende Signal praktisch die Form einer einfachen Exponentialfunktion hat (Abb. 1). Die Einhaltung der Bedingung $p \ll 1$ muß also bei solchen Messungen stets überprüft werden.

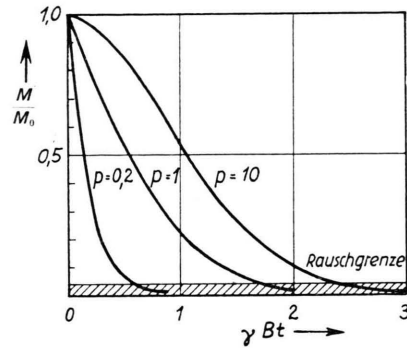


Abb. 1. Theoretischer Verlauf der Abfallsignale mit $p = \gamma B T_2$ als Parameter ($B/H_1 \ll 1$)

Integriert man die Gl. (2) über eine statistische Feldverteilung, dann erhält man für die Kernsignale nach einem zweiten Impuls:

$$M_{x'}, M_{y'} = M_0 \left\{ \exp[-(t_2 + t)/T_2] \exp[-\frac{1}{2} \gamma^2 B^2 (t_2 + t)^2] \cdot \left[\pm f_{10} \frac{\cos \{\gamma \bar{h}(t_2 + t)\}}{\sin \{\gamma \bar{h}(t_2 + t)\}} + f_{20} \frac{\sin \{\gamma \bar{h}(t_2 + t)\}}{\cos \{\gamma \bar{h}(t_2 + t)\}} + \dots \right] \right. \\ \left. + \exp[-(t_2 + t)/T_2] \exp[-\frac{1}{2} \gamma^2 B^2 (t_2 - t)^2] \cdot \left[+ f_{30} \frac{\cos \{\gamma \bar{h}(t_2 - t)\}}{\sin \{\gamma \bar{h}(t_2 - t)\}} \pm f_{40} \frac{\sin \{\gamma \bar{h}(t_2 - t)\}}{\cos \{\gamma \bar{h}(t_2 - t)\}} + \dots \right] \right. \\ \left. + \exp[-t/T_2] \exp[-\frac{1}{2} \gamma^2 B^2 t^2] \cdot \left[(1 - f_{50} \exp[-t_2/T_1]) \left(+ f_{60} \frac{\sin \{\gamma \bar{h} t\}}{\cos \{\gamma \bar{h} t\}} \pm f_{70} \frac{\cos \{\gamma \bar{h} t\}}{\sin \{\gamma \bar{h} t\}} \right) + \dots \right] \right\}$$

[$-f_{\nu\mu} = \mu$. Koeffizient der TAYLOR-Entwicklung der Funktion f_ν (3)].

Die ersten Glieder stellen die Fortsetzung des besprochenen ersten Abfallsignales dar, die zweiten beschreiben das t_2 sec später entstehende Interferenzsignal (Echo) und die letzten die Abklingkurve nach dem zweiten Impuls. Im Experiment ist es leicht, die einzelnen Signale zeitlich so zu trennen, daß ihre gegenseitigen Beiträge unter dem Rauschpegel liegen. Setzt man dies voraus, dann können die ersten Glieder vernachlässigt und die beiden letzten getrennt diskutiert werden. Für das Echo gilt:

$$M_{x'}, y' = M_0 \exp[-(t_2 + t)/T_2] \exp[-\frac{1}{2} \gamma^2 B^2 (t_2 - t)^2] \cdot \sqrt{(f_{30}^2 + f_{40}^2) + 2 \gamma B (t_2 - t) (f_{30} f_{41} - f_{31} f_{40}) \frac{B}{H_1} + \gamma^2 B^2 (t_2 - t)^2 (f_{31}^2 + f_{41}^2) \frac{B^2}{H_1^2} + \dots} \quad (5)$$

Verändert man den Abstand der beiden Impulse t_2 und mißt dabei die Amplitude des Echos stets zur selben Zeitdifferenz $t_2 - t$, dann sind während einer solchen Meßreihe der gesamte Wurzelausdruck und die vor ihm stehende zweite Exponentialfunktion in (5) konstante Größen. Eine solche Messung liefert also immer exakt die Spin – Spin-Relaxationszeit, unabhängig davon, wie groß der Resonanzabstand des Magnetfeldes von der Senderfrequenz ist, welche Breiten bzw. Drehwinkel die eingestrahlten Impulse haben und welche absolute und relative Halbwertsbreite die Feldverteilung besitzt. Alle genannten Größen müssen nur während der Versuchsreihe konstant bleiben. Von ihrer Justierung – ob in oder

außerhalb Resonanz, ob $180^\circ - 90^\circ$ - oder $90^\circ - 90^\circ$ -Impulsfolge – hängt nur die maximale Amplitude des Signals ab, Justierfehler haben dagegen keinen Einfluß auf die Meßgenauigkeit⁶.

Meistens ist es bequem, bei der Messung die Maximalamplituden der Interferenzsignale miteinander zu vergleichen. Dabei ist zu beachten, daß diese im allgemeinen nicht zu den Zeitpunkten $t = t_2$ erreicht werden, es sei denn, daß die relative Halbwertsbreite B/H_1 vernachlässigbar klein ist. Jedoch hat das Maximum des Signals stets exakt den gleichen, im übrigen von allen genannten experi-

⁶ G. LAUKIEN, Phys. Verh. 3, 50 [1955].

mentellen Daten abhängenden Abstand von diesem Zeitpunkt. Sind diese irgendwie fest vorgegeben, dann wird der Faktor $\exp[-\frac{1}{2} \gamma^2 B^2 (t_2 - t)^2] \cdot \sqrt{\dots}$ von (5) für eine ganz bestimmte vom Impulsabstand t_2 unabhängige Zeitdifferenz $t_2 - t$ zum Extremum. Die voranstehende Exponentialfunktion $\exp[-(t_2 + t)/T_2]$ verschiebt diese Maximumsstelle zwar geringfügig zum Zeitnullpunkt hin, aber auch der Betrag dieser Verschiebung ist konstant. Die damit bewiesene Unabhängigkeit der Meßgenauigkeit von den experimentellen Daten ist ein besonderes Kennzeichen des beschriebenen Verfahrens.

Eine Folgerung aus ihr soll dies noch belegen. Bei allen T_2 -Meßmethoden, die von der Beobachtung erzwungener Präzessionsbewegungen ausgehen, und auch bei dem in dieser Arbeit zuerst diskutierten Verfahren muß gefordert werden, daß der Einfluß der Magnetfeldinhomogenität auf die Signalform gegenüber dem der Spin – Spin-Relaxationszeit vernachlässigbar klein, das Feld also ausreichend homogen ist. Aus der voranstehenden Ableitung ging hervor, daß dies bei der Untersuchung von Echofolgen nicht erforderlich ist. Es ist im Gegenteil oft zweckmäßig, die Inhomogenität des Magnetfeldes für T_2 -Messungen sogar zu vergrößern. Ein Grund hierfür ist, daß sich bei breiten Interferenzsignalen deren Maximum nur ungenau ermitteln

läßt. Vor allem aber kann die Voraussetzung, daß die verschiedenen von einem Impulsprogramm angeregten Kernsignale im Experiment zeitlich voneinander getrennt sind – ihre gegenseitigen Beiträge also unter dem Rauschpegel liegen – zu einem solchen Vorgehen zwingen.

Sehr kurze Relaxationszeiten ermittelt man bequem aus dem Verlauf des ersten Abfalls. Soll die Meßgrenze dieser Methode in Richtung längere Relaxationszeiten möglichst weit vorgeschoben werden, dann muß gemäß der Ungleichung $T_2 \ll 1/\gamma B$ die zu vermessende Substanz im homogensten Feldgebiet des vorhandenen Magneten untersucht werden. Zur Messung sehr langer Relaxationszeiten mit Hilfe von Echofolgen ist es zwar nicht notwendig, aber trotzdem zweckmäßig, ebenfalls im homogensten Feldgebiet des Magneten zu arbeiten, damit bei der oszillographischen Beobachtung das Verhältnis der auf die Kernsignale entfallenden Lichtsumme zu der auf die Grundlinie entfallenden Lichtsumme nicht zu klein wird. Sollen jedoch die Meßbereiche beider Verfahren sich teilweise überdecken oder zum mindesten lückenlos aneinander anschließen, dann muß man für T_2 -Messungen im Zwischenbereich die Echobreiten verkleinern, also die Substanz in einem wesentlich inhomogeneren Gebiet des Magnetfeldes untersuchen.

Die dritten Glieder der Gl. (2) sind Funktionen beider Relaxationszeiten. Ihre Integration und Zusammenfassung liefert für die Abklingkurve nach dem zweiten Impuls:

$$M_{x', y'} = M_0 \exp[-t/T_2] \exp[-\frac{1}{2} \gamma^2 B^2 t^2] \left[(1 - f_{50} e^{-t_2/T_1})^2 (f_{60}^2 + f_{70}^2) + 2 \gamma B t (1 - f_{50} e^{-t_2/T_1}) \{ (f_{61} f_{70} - f_{60} f_{71}) - e^{-t_2/T_1} (f_{70} (f_{50} f_{61} + f_{51} f_{60}) - f_{60} (f_{50} f_{71} + f_{51} f_{70})) \} \frac{B}{H_1} + \dots \right]^{1/2}. \quad (6)$$

Die Funktionen f_6 und f_7 in (6) stimmen mit den Funktionen C und S der Gl. (4) des ersten Abfalls überein, wenn man den Drehwinkel α_3 durch α_1 ersetzt. Hinzugekommen sind also in (6) von der Spin – Gitter-Relaxationszeit und der Funktion f_5 abhängige Faktoren. Zur T_1 -Messung bietet sich damit folgendes Verfahren an.

Ändert man den Abstand der beiden Impulse t_2 – alle anderen experimentellen Daten sollen konstant bleiben – und mißt die Amplitude der Abklingkurve im stets gleichen zeitlichen Abstand t' von der Endkante des zweiten Impulses, dann ist innerhalb einer solchen Meßreihe der Wurzelausdruck von (6) für $B/H_1 \ll 1$ konstant. Der Verlauf der Abfallamplitude wird also in 1. Näherung durch die Amplitudenfunktion

$$M = M'_\infty \left(1 - \frac{1 - \cos\{\alpha_1 \sqrt{1 + \bar{u}^2}\}}{1 + \bar{u}^2} e^{-t_2/T_1} \right) \quad (7)$$

$$M'_\infty = M_{x', y'}(t = t'; t_2 = \infty)$$

beschrieben. In Abb. 2 wurden verschiedene aus dieser Gleichung folgende Kurven für $\bar{u} = 0$ (Resonanz) aufgetragen. Parameter ist der Drehwinkel α_1 des ersten Impulses. Der Verlauf der Kurven hängt sowohl von ihm als auch vom relativen Resonanzabstand $\bar{u}$ ab. Dagegen ist er von der Einstellung der Breite des zweiten Impulses unabhängig. Es ist nur praktisch, in Resonanz einen zweiten Impuls von etwa 90° zu verwenden, damit die beobachtbaren Abfallamplituden möglichst groß werden.

Die in Abb. 2 wiedergegebenen Kurven lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Ist der Drehwinkel

$\alpha_1 \leq 90^\circ$, dann wächst die Amplitude der zweiten Abklingkurve von irgendeinem Anfangswert mit zunehmendem Impulsabstand exponentiell an. Gehört dagegen α_1 dem Intervall $(90^\circ, 270^\circ)$ an, dann verschwindet sie an genau einer Stelle. Mißt man deren zeitlichen Abstand von der Endkante des ersten Impulses, dann kann man daraus T_1 errechnen, es ist

$$t_{2 \min} = T_1 \ln \frac{1 - \cos\{\alpha_1 \sqrt{1 + \bar{u}^2}\}}{1 + \bar{u}^2}. \quad (8)$$

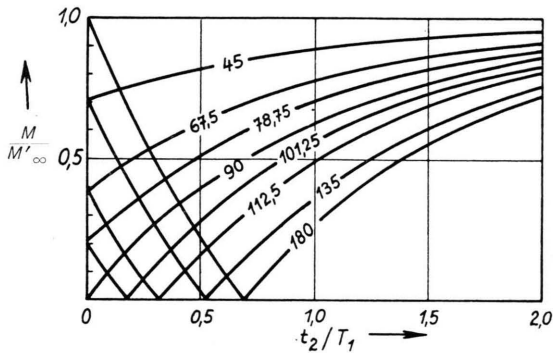


Abb. 2. Theoretischer Verlauf der Amplitude des 2. Abfalls mit α_1 als Parameter ($B/H_1 \ll 1$).

Dieses Verfahren ist meßtechnisch sehr genau, denn die beiden Kurvenäste treffen sich in dem Minimum in einem spitzen Winkel. Es setzt aber die Kenntnis vom α_1 und $\bar{u}$ voraus, und damit werden die Meßergebnisse von eventuellen Justierfehlern abhängig.

Ein auch anschaulich leicht zu übersehender Sonderfall hiervon ist die bekannte Anregung durch eine $180^\circ - 90^\circ$ -Impulsfolge. Der erste 180° -Impuls dreht das resultierende Moment der Kerne in die zum Magnetfeld entgegengesetzte Richtung. In der Folge nähert sich das Kernspinsystem wieder dem Zustand des thermischen Gleichgewichtes. Der zur Feldrichtung antiparallele Kernmagnetisierungsvektor wird also zunächst kleiner, verschwindet schließlich und bildet sich parallel zur Feldrichtung dann erneut aus. Der zweite 90° -Impuls dreht den im Augenblick seiner Einstrahlung vorhandenen Restbetrag des Magnetisierungsvektors in die beobachtete transversale Ebene, er dient also nur zu dessen Anzeige.

In diesem Fall ist übrigens der Abstand des Minimums vom Zeitnullpunkt am größten. Will man sehr lange Relaxationszeiten messen, dann ist dies nicht praktisch. Man kann aber den Drehwinkel α_1 kleiner als 180° einstellen oder außerhalb Resonanz arbeiten. Das Minimum wandert dann zum Zeitnull-

punkt hin, und der zu vermessende Zeitabschnitt wird entsprechend kleiner. Die Beobachtung der Amplitudenoszillation außerhalb Resonanz³ gestattet es aber gerade, beliebige Impulsbreiten und Resonanzabstände zu justieren.

Eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung der Relaxationszeit T_1 ist die Beobachtung des Verlaufes des Amplitudenanstiegs und zwar vom Zeitnullpunkt an für $\alpha_1 \leq 90^\circ$ und vom Minimum an für $\alpha_1 > 90^\circ$ ($< 270^\circ$). Dieses Verfahren ist im wesentlichen identisch mit der besprochenen Methode zur T_2 -Messung aus einer Echofolge. In Resonanz ist die Amplitude des Signals im Abstand t' nach dem zweiten Impuls allgemein:

$$M_{x', y'} = M_{y'} = M'_\infty - (M'_\infty - M'_0) e^{-t_2/T_1}.$$

$$M'_0 = M_{x', y'}(t = t'; t_2 = 0).$$

Darin sind M_∞ und M_0 Funktionen aller experimentellen Daten. Trägt man die gemessenen Werte $M_{x', y'}$ und M'_∞ (zur Messung von M'_∞ ist der erste Impuls einfach abzuschalten) logarithmisch wie folgt auf:

$$\ln(M'_\infty - M_{x', y'}) = \ln(M'_\infty - M'_0) - t_2/T_1,$$

dann erhält man Geraden. Deren Steigung ε ist ein direktes Maß für die Relaxationszeit ($\tan \varepsilon = -1/T_1$).

Eine Veränderung der Anregungsdaten verursacht lediglich eine Parallelverschiebung der Geraden. Ein weiterer Vorzug dieser Arbeitsweise ist, daß man genau überprüfen kann, ob und in welchem Zeitenbereich der Kurvenverlauf tatsächlich einer einfachen Exponentialfunktion der Form $e^{-t/T}$ gehorcht. Nur dann erhält man bei der Übertragung der Meßwerte Geraden – wichtig ist diese Kontrollmöglichkeit auch bei Messungen der Spin-Relaxationszeit T_2 aus dem Verlauf der Abklingkurven, denn dabei liegen die Anfangswerte der Signalamplitude noch im Übersteuerungsbereich des Empfängers.

Es ist übrigens möglich, etwa bei der Anregung durch eine $90^\circ - 90^\circ$ -Impulsfolge, aus denselben Registrierungen sowohl T_1 als auch T_2 zu ermitteln.

III. Experimentelle Beispiele

In Abb. 3 sind drei Registrierungen von Abklingkurven wiedergegeben⁷. Die Zeitachse erstreckt sich

⁷ Über eine systematische Messung der Relaxationszeiten T_1 und T_2 elektrolytischer Lösungen wird in Kürze berichtet werden.

nach links (photographische Umkehr). Ihre Eichung mit einer 20 kHz-Schwingung ergab, daß in den Abbildungen einem Abstand von 1 mm eine Zeitdifferenz von $8,8 \mu\text{sec}$ entspricht. Die Impulse wurden während der Belichtung abgedeckt. Die relative Halbwertsbreite B/H_1 war bei den Aufnahmen etwa $1/30$, konnte also vernachlässigt werden. In Abb. 3 c ist $\gamma B T_2 \sim 1/12$ und damit ausreichend klein gegen eins. Die Auswertung liefert für T_2 den Wert $26,7 \mu\text{sec}$. In Abb. 3 b ist $\gamma B T_2 \sim 1/4$. Sie würde für T_2 einen Wert von

gramm als auch die Grundlinie abgedeckt. Registriert wurde also nur das Echo selbst. Nach jeder Aufnahme wurde der Abstand des zweiten Impulses vom ersten und damit auch derjenige des Echos in möglichst äquidistanten Schritten vergrößert. Abb. 4 a wurde also insgesamt zehnmal belichtet. Betrachtet man die Registrierungen genau, dann kann man an einigen Stellen die davon herrührenden Lücken und Doppelbelichtungen der Grundlinien erkennen.

In Abb. 5 a befand sich die Probe im Zentrum des

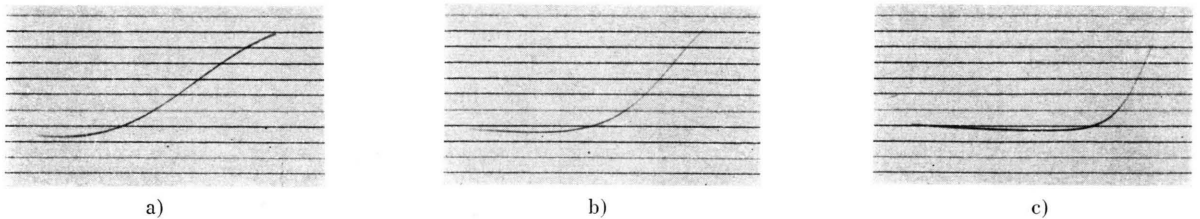


Abb. 3. Abfallsignale einer Eisen(III) nitrat-Lösung.

Konzentration: a) $1,10 \cdot 10^{20} \text{ Fe}^{+++}/\text{cm}^3$; b) $4,52 \cdot 10^{20} \text{ Fe}^{+++}/\text{cm}^3$; c) $11,8 \cdot 10^{20} \text{ Fe}^{+++}/\text{cm}^3 \triangleq 4,26 \cdot 10^{-2} \text{ Fe}^{+++}/\text{H}_2\text{O}$.
Zeitachse: 1 mm $\triangleq 8,8 \mu\text{sec}$.

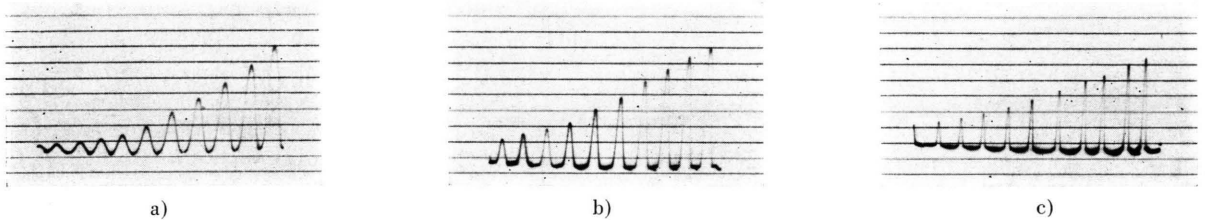


Abb. 4. Echofolgen von Kupfersulfat-Lösungen.

Konzentration: a) $2 \cdot 10^{20} \text{ Cu}^{++}/\text{cm}^3$; b) $10^{20} \text{ Cu}^{++}/\text{cm}^3$; c) $5 \cdot 10^{19} \text{ Cu}^{++}/\text{cm}^3 \triangleq 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Cu}^{++}/\text{H}_2\text{O}$.
Zeitachse: a) 1 mm $\triangleq 154 \mu\text{sec}$; b) 1 mm $\triangleq 240 \mu\text{sec}$; c) 1 mm $\triangleq 672 \mu\text{sec}$; a) $T_2 = 2,1 \text{ msec}$; b) $T_2 = 4,3 \text{ msec}$;
c) $T_2 = 9,8 \text{ msec}$.

etwa $50 \mu\text{sec}$ liefern. Das richtige, durch Inhomogenitätserhöhung aus einer Echofolge bestimmte Ergebnis ist jedoch $80,7 \mu\text{sec}$. Der Abfall in Abb. 3 a ($\gamma B T_2 > 1$) erlaubt keine Aussage über T_2 . Die Messung aus einer Echofolge (siehe Abb. 5) ergibt $T_2 = 370 \mu\text{sec}$.

Die Abb. 4 zeigen Echofolgen, die zur Bestimmung der Spin-Spin-Relaxationszeit von Kupfersulfatlösungen aufgenommen wurden. Während der Aufnahme eines Interferenzsignals wurde sowohl das Impulspro-

Magnetfeldes, also in seinem homogensten Gebiet, in den Abb. 5 b und c dagegen in den inhomogenen Randzonen. Damit werden die Interferenzsignale schmäler und die Messung der Spin-Spin-Relaxationszeit ausführbar. Auf diesem Wege ist es also tatsächlich möglich, die Meßbereiche der beiden Verfahren zur T_2 -Bestimmung lückenlos aneinander anzuschließen.

In Abb. 6 wurde die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 einer Nickelsulfatlösung bestimmt. Von dem ersten

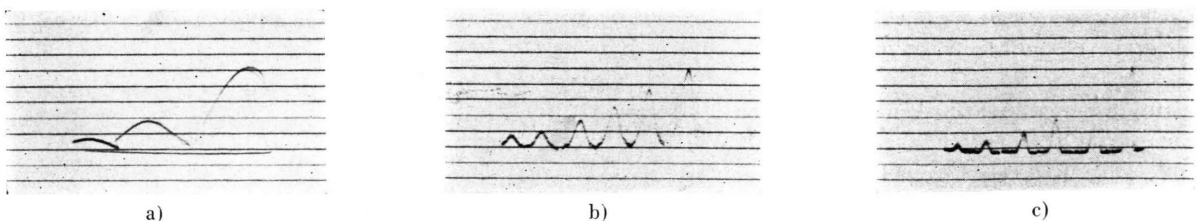


Abb. 5. Inhomogenitätserhöhung der Signale einer Eisen(III) nitrat-Lösung.
Konzentration: $11,8 \cdot 10^{20} \text{ Fe}^{+++}/\text{cm}^3$. Zeitachse: 1 mm $\triangleq 33,3 \mu\text{sec}$; $T_2 = 370 \mu\text{sec}$.

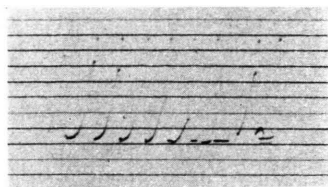
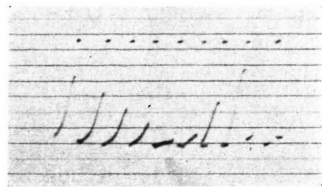
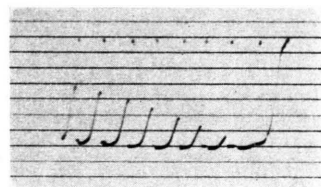


Abb. 6. Abfallsignale einer Nickelsulfat-Lösung.

Konzentration: $8,05 \cdot 10^{20} \text{ Ni}^{++}/\text{cm}^3$;
 $180^\circ - 90^\circ$ -Impulsfolge;
 Zeitachse: $1 \text{ mm} \triangleq 146 \mu\text{sec}$;
 $T_1 = 1,66 \text{ msec}$ bzw. $T_1 = 1,69 \text{ msec}$.



a)



b)

Abb. 7. Abfallsignale einer Nickelchlorid-Lösung.

Konzentration: $2,23 \cdot 10^{20} \text{ Ni}^{++}/\text{cm}^3$. a) $180^\circ - 90^\circ$; b) $90^\circ - 90^\circ$ -Impulsfolge.
 Zeitachse: $1 \text{ mm} \triangleq 242 \mu\text{sec}$; a) $T_1 = 4,62 \text{ msec}$; b) $T_1 = 4,52 \text{ msec}$.

180° -Impuls ist nur das Dach zu erkennen. Alle anderen Impulse haben einen Drehwinkel von 90° und wurden nacheinander registriert. Die Abbildung wurde also achtmal belichtet. T_1 kann sowohl aus dem Abstand des Amplitudenminimums vom ersten Impuls [$T_1 = t_{2\text{min}}/\ln 2$, vgl. (8)] als auch aus dem Verlauf des anschließenden Amplitudenanstiegs ermittelt werden. Übereinstimmend ergab sich $T_1 = 1,7 \text{ msec}$.

In den Abb. 7 a und b wurde die Spin-Gitter-Relaxationszeit einer Nickelchloridlösung gemessen. In Abb. 7 b hat auch der erste Impuls einen Drehwinkel von 90° . Damit erreicht das Abfallsignal nach ihm seinen maximalen Wert, während das Minimum des zweiten Abfallsignals in den Zeitnullpunkt gewandert ist.

Herrn Prof. Dr. H. O. KNESEDER habe ich für seine stete Unterstützung zu danken.

Coulomb-Anregung der Rotationszustände der Kerne Gd^{155} und Gd^{157}

Von J. H. BJERREGAARD und U. MEYER-BERKHOUT

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Kopenhagen

(Z. Naturforsch. 11 a, 273—277 [1956]; eingegangen am 2. März 1956)

Durch Beschuß von Gd^{155} - und Gd^{157} -Kernen mit Protonen und α -Teilchen von 1,75 MeV konnten die ersten zwei Rotationszustände dieser beiden Kerne angeregt und ihre Energien und Anregungsquerschnitte gemessen werden.

Kürzlich konnten TEMMER und HEYDENBURG¹ durch Beschuß von Gadolinium-Proben, in denen das Isotop Gd^{155} stark angereichert war, mit α -Teilchen einer Energie von 6 MeV die Anregung eines kollektiven Rotationsniveaus dieses Korns bei 145 keV mit Hilfe eines γ -Szintillationsspektrometers nachweisen. Auch ein Rotationszustand des Gd^{157} -Korns bei 131 keV war bereits auf Grund ihrer COULOMB-Anregungsmessungen bekannt. Die energetische Lage dieser Terme und die beobachtete Größenordnung der Anregungs-Wirkungsquerschnitte legten die Vermutung nahe, daß es sich bei den gemessenen Niveaus um die zweiten angeregten Rotationszustände

handelt, worauf bereits TEMMER und HEYDENBURG hingewiesen haben.

Diese Vermutung konnte jetzt experimentell bestätigt werden. Wir bombardierten dünne Gd-Oxydschichten mit α -Teilchen bzw. Protonen von 1,75 MeV. Es wurde das Impulsspektrum der beim Übergang der angeregten Kerne in ihren Grundzustand emittierten Konversionselektronen mit einem β -Spektrometer aufgenommen.

Die experimentelle Anordnung ist bereits an anderer Stelle beschrieben². Die Anregungsquerschnitte erhielten wir aus den gemessenen Konversionselektronenausbeuten und den bombardierten Gd-Schichtdicken.

¹ G. M. TEMMER u. N. P. HEYDENBURG, Phys. Rev. **100**, 150 [1955].

² T. HUUS, J. H. BJERREGAARD u. B. ELBEK, Dan. Mat. Fys. Medd. **30**, Nr. 17 [1956]. In dieser Arbeit und in der in der vorhergehenden Fußnote zitierten Veröffentlichung sind die Gleichungen zusammengefaßt, welche bei der

Auswertung unserer Messungen zugrunde gelegt wurden. Ferner sei auf eine zusammenfassende Darstellung der Theorie der COULOMB-Anregung und der bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse hingewiesen: K. ALDER, A. BOHR, T. HUUS, B. R. MOTTelson u. A. WINTHER, Rev. Mod. Phys.; in Vorbereitung.