

bleiben. Dieser Forderung kann man genügen, wenn man für  $\varphi_a$

$$\varphi_a + \delta\varphi_a$$

setzt und die Variationen  $\delta\varphi_a$  auf  $H\varphi_a$ ,  $H\varphi_b$ ,  $H\delta\varphi_a$  und  $\varphi_a$  auf  $H\delta\varphi_a$  orthogonal macht. Damit ergibt sich für  $S$  bei Energieminimum

$$S = \sqrt{Z^2 + 1} - Z; \quad Z = (H_{aa} + H_{bb})/2 H_{ab}. \quad (8)$$

Um  $S$  auswerten zu können, erinnern wir uns der Näherungen, die für die Integrale (7) im Gleichgewichtsfall bekannt sind<sup>1</sup> und sich schreiben lassen

$$H_{aa} \cong \frac{1}{2} (I_a + E_a), \quad H_{bb} \cong \frac{1}{2} (I_b + E_b), \\ H_{ab} \cong \frac{1}{2} \sqrt{\epsilon_{aa} \epsilon_{bb}}. \quad (9)$$

Mit Hilfe von (9) konnten unter Anwendung der Störungsrechnung für eine große Anzahl nicht allzusehr polarisierter Einfachbindungen die Bin-

dungsenergien befriedigend wiedergegeben werden<sup>5</sup>.

Nach den Näherungen (9) kann  $Z \gg 1$  angenommen werden und man erhält nach Entwickeln der Wurzel in (8)

$$S \cong H_{ab}/(H_{aa} + H_{bb}). \quad (10)$$

Nach Einsetzen von (9) in (10) erhält man die Form der hier angegebenen Beziehung (2).

Daß sich der richtige Faktor 4 nicht ergibt, darf nicht verwundern. Wir haben in (6) die Elektro-nenwechselwirkung vernachlässigt und in (5) die Ionenterme weggelassen. Es ist aber bemerkenswert, daß mit einer sehr groben Rechnung die Form des Zusammenhangs (2) erhalten werden kann.

Herrn Dr. K. Ruedenberg (Chicago) danke ich für Diskussionen anlässlich seines Besuches.

<sup>5</sup> J. Pearson, J. Chem. Phys. **17**, 969 [1949].

## Bestimmung der Protonen-Spin-Gitter-Relaxationszeit von Flüssigkeiten mit einer Strömungsmethode\*

VON ALEXANDER GANSSEN

Aus dem Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **10a**, 54—61 [1955]; eingegangen am 6. Dezember 1954)

Auf Grund der Blochschen Theorie der „Kerninduktion“ wird der zeitliche Verlauf des Kernmagnetisierungsvorganges insbesondere bei Substanzen geringer Kernspin-Gitterkopplung diskutiert. Es wird sodann das Prinzip und die Konstruktion einer Kerninduktionsapparatur beschrieben, die es unter anderem erlaubt, Kernresonanzen an strömenden Flüssigkeiten zu beobachten. — Bei den Versuchen zeigte sich eine exponentielle Abhängigkeit der Signalamplitude von der Einwirkungs-dauer des äußeren Magnetfeldes. Die Anordnung konnte dazu benutzt werden, die Protonen-Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  von Wasser und einigen organischen Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur zu ermitteln.

Durch die Kernresonanzverfahren von Bloch<sup>1</sup> sowie von Purcell, Torrey und Pound<sup>2</sup> war es nicht nur möglich, eine große Zahl von Kernmomenten mit großer Präzision zu messen, man erhielt auch erstmals Aufschluß über die Wechselwirkungen zwischen den Atomkernen und dem Molekülgitter bei der kompakten Materie. Über diese sogenannten Kernrelaxationserscheinungen wurde in zahlreichen Veröffentlichungen berichtet<sup>3, 4, 5</sup>.

Die charakteristischen Größen sind die sogenannte Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  und die die Wechselwirkung der Kerne untereinander kennzeichnende Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$ . Wegen der verhältnismäßig großen Relaxationszeiten bei Flüssigkeiten ( $10^{-4}$ s bis  $10^2$ s) konnten im Experi-

menten wurde in zahlreichen Veröffentlichungen berichtet<sup>3, 4, 5</sup>.

\* Gekürzte Fassung der Dissertation 3248 der Technischen Hochschule München 1953 unter Leitung von Prof. W. Meißner.

<sup>1</sup> F. Bloch, Phys. Rev. **70**, 460 [1946]; F. Bloch, W. W. Hansen u. M. Packard, Phys. Rev. **70**, 474 [1946].

<sup>2</sup> E. M. Purcell, H. C. Torrey u. R. V. Pound, Phys. Rev. **69**, 37 [1946].

<sup>3</sup> N. Bloembergen, E. M. Purcell u. R. V. Pound Phys. Rev. **73**, 698 [1948].

<sup>4</sup> R. L. Conger, Chem. Phys. **21**, 937 [1953].

<sup>5</sup> E. R. Andrew u. R. G. Eades, Proc. Roy. Soc. **218**, 537 [1953].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ment bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten (einigen cm/s) Relaxationerscheinungen beobachtet werden\*\*. Die für die Untersuchung hergestellte Apparatur wurde dazu benutzt, die Protonen-Spin-Gitter-Relaxationszeit an einigen Substanzen zu ermitteln.

### I. Theorie

Betrachtet seien Substanzen, die aus einer großen Zahl gleichartiger, diamagnetischer Moleküle bestehen, bei welchen sich bekanntlich das von den Hüllenelektronen herrührende Magnetfeld am Kernort aufhebt. Wird eine solche Substanz in ein Magnetfeld gebracht, dann ist für die Atomkerne mit dem magnetischen Kernmoment  $\mu$  und der Spinquantenzahl  $I$  die Anzahl der Einstellmöglichkeiten zur äußeren Feldrichtung  $2I + 1$ . Da eine, wenn auch meist schwache Kopplung der Kerne mit dem Molekülgitter besteht, findet ein Energieaustausch statt zwischen dem Kernspinsystem und dem Molekülgitter, der schließlich zu einer Boltzmann-Verteilung der Energie führt. Entsprechend der Theorie des temperaturabhängigen Paramagnetismus ergibt sich eine magnetische Kernsuszeptibilität:

$$\chi_0 = N \frac{\mu^2}{I^2} \frac{I(I+1)}{3kT}. \quad (1)$$

Hierbei ist  $N$  die Anzahl der Atomkerne mit dem magnetischen Moment  $\mu$  in der Volumeneinheit,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur.

Befindet sich eine Stoffprobe bei Zimmertemperatur anfangs in einem sehr schwachen magnetischen Feld  $\mathfrak{H}$ , dann ist die Besetzung der möglichen magnetischen Energieniveaus annähernd gleich groß, d. h. die Kernmagnetisierung pro Volumeneinheit

$$\mathfrak{M} = \chi_0 \mathfrak{H} \quad (2)$$

ist annähernd Null. Wird dieselbe Probe daraufhin schnell in ein starkes Magnetfeld gebracht, so muß durch Energieaustausch zwischen dem Kernspinsystem und dem Molekülgitter eine den veränderten Verhältnissen entsprechende Boltzmann-Verteilung der Energie eingestellt werden. (Der Abstand benachbarter Energiezustände für den Kern

im Magnetfeld  $H_0$  ist  $\Delta E = \mu H_0 / I$ .) Für die Angleichung der Besetzung der magnetischen Kernniveaus an die sogenannte Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_0$  im Magnetfeld  $H_0$  nimmt man in ihrer Zeitabhängigkeit ein Exponentialgesetz an<sup>1</sup>. Danach wird die Magnetisierung  $M(t)$  zur Zeit  $t$

$$M(t) = M_0 (1 - e^{-t/T_1}). \quad (3)$$

$T_1$  ist hierbei die sogenannte Kern-Spin-Gitter-Relaxationszeit. Sie gibt Aufschluß über die Kopplung zwischen dem Kernspinsystem und dem Molekülgitter. Daneben spielt bei den magnetischen Kernresonanzversuchen noch die Wechselwirkung der Kerne untereinander eine Rolle. In einem homogenen Magnetfeld beeinflussen sich gleichphasig präzessierende Kerne derart, daß sie ohne äußeren Zwang alle möglichen Phasenlagen zueinander einzunehmen suchen. Dieser Effekt läßt sich gleichfalls durch eine Zeitkonstante charakterisieren, die man die Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$  nennt.

Bloch leitet für die zeitliche Änderung des resultierenden Kernmagnetisierungsvektors  $\mathfrak{M}$  folgende Differentialgleichung ab, in die neben dem äußeren Feld  $\mathfrak{H}$  und dem gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma = \mu / I\hbar$  ( $\mu$  magnetisches Kernmoment,  $I$  Kernspinquantenzahl,  $\hbar = h/2\pi$ ) wesentlich die erwähnten Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  mit eingehen:

$$\frac{d\mathfrak{M}}{dt} = \gamma [\mathfrak{M} \times \mathfrak{H}] - i \frac{M_x}{T_2} - j \frac{M_y}{T_2} - k \frac{M_z - M_0}{T_1}; \quad (4)$$

$i, j, k$  sind hierin die Einheitsvektoren im rechtwinkligen Koordinatensystem und  $M_x, M_y, M_z$  die dazu gehörigen Komponenten der Kernmagnetisierung. Das betrachtete Kernspinsystem soll nun einem starken, konstanten Magnetfeld  $\mathfrak{H}_0$  in der  $z$ -Richtung und einem bedeutend schwächeren Hochfrequenzfeld mit der Amplitude  $2H_1$  in der  $x$ -Richtung und der Kreisfrequenz  $\omega$  ausgesetzt sein. Es wird immer angenommen, daß

$$H_1 \ll H_0.$$

Das in der  $x$ -Richtung schwingende Hochfrequenzfeld  $2\mathfrak{H}_1$  kann ersetzt werden durch zwei in der  $x$ - $y$ -Richtung mit gleicher Frequenz gegenläufig rotierende Felder, von denen jedoch im Resonanzfall nur die in der Präzessionsrichtung der Kerne

\*\* Kurz vor der Veröffentlichung erhielt der Verfasser Kenntnis von anderen Kernresonanzversuchen an fließenden Substanzen (G. Suján, Proc. Ind. Acad. Sci. A 33, 107 [1951]). Bei ihnen handelt es sich im

wesentlichen um die Untersuchung des Sättigungseffektes bei Resonanzabsorption an strömenden Substanzen.

rotierende Komponente wirksam ist<sup>6</sup>. Es ergibt sich für das wirksame, äußere Gesamtfeld:

$$\mathfrak{H}(t) = i H_1 \cos \omega t + j H_1 \sin \omega t + k H_0. \quad (5)$$

Die Kernresonanzfrequenz  $\omega$  bei der Resonanzfeldstärke  $H^*$  ist

$$\omega = \gamma H^*. \quad (6)$$

Als die Verstimmung  $\delta$  der Feldstärke  $H_0$  benutzt man die Abweichung von der Resonanzfeldstärke  $H^*$  (für ein gegebenes  $\omega$ ) in der Einheit der halben Hochfrequenzamplitude  $H_1$

$$\delta = (H_0 - H^*)/H_1.$$

Wie Bloch zeigte, kann man unter anderem eine Lösung von (4) erhalten, wenn man für das Experiment folgende Forderungen stellt:

1. Der Durchgang durch die Resonanz soll „adiabatisch“ sein, d. h.

$$d\delta/dt \ll \gamma H_1.$$

2. Die untersuchten Stoffe sollen relativ lange Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  besitzen bei einer nicht zu kleinen Hochfrequenzamplitude  $2H_1$  (im Gegensatz zu den Arbeiten, welche die Resonanzabsorptionskomponente verwenden<sup>7,8</sup>):

$$a) 1/\gamma H_1 T_1 \ll 1, \quad b) 1/\gamma H_1 T_2 \ll 1.$$

Aus (4) ergibt sich unter diesen Bedingungen:

$$\begin{aligned} M_x &= \frac{M(t)}{(1 + \delta^2)^{1/2}} \cos \omega t, \\ M_y &= \mp \frac{M(t)}{(1 + \delta^2)^{1/2}} \sin \omega t, \\ M_z &= \frac{M(t) \cdot \delta}{(1 + \delta^2)^{1/2}}. \end{aligned} \quad (7)$$

Es ist ersichtlich, daß für den Resonanzfall  $\delta \rightarrow 0$  die  $M_x$ - und die  $M_y$ -Komponente zu einem Maximum werden. Die Blochsche Methode besteht in dem Nachweis der  $M_y$ -Komponente bei Resonanz. Bloch zeigte, daß sich für große anfängliche Verstimmung  $\delta^2 \gg T_1/T_2$  bzw.  $T_1$  ungefähr gleich  $T_2$  für  $M(t)$  ein einfacher Integralausdruck ergibt. Nimmt man an, daß bis zu der Zeit  $t=0$  keine Magnetisierung vorhanden war (das Erdmagnetfeld ist gegenüber den verwendeten Resonanzfeldstärken zu vernachlässigen), dann wird bei adiabatischer, jedoch im Vergleich zu  $T_1$  und  $T_2$  kurzer

Magnetisierung von  $t'=0$  bis  $t'=t$  mit der Resonanzfeldstärke  $H^*$

$$M(t) = \frac{M_0}{T_1} \int_0^t \exp\left(-\frac{t-t'}{T_1}\right) dt'. \quad (8)$$

Während der adiabatischen Magnetisierung selbst soll nicht beobachtet werden.

Dann wird

$$M(t) = M_0 (1 - \exp[-t/T_1]). \quad (3a)$$

Es ist also bei den genannten Bedingungen wie bei (3) mit einer exponentiellen Annäherung der Kernmagnetisierung an die Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_0$  mit der Zeitkonstanten  $T_1$  zu rechnen.

## II. Methode zur Bestimmung von $T_1$ bei Flüssigkeiten

Entsprechend der einfachen Beziehung (3a) kann man, falls es sich um Substanzen mit relativ langen Kern-Relaxationszeiten handelt, dieselben schnell und adiabatisch einem Kerninduktionsexperiment aussetzen. Bei Flüssigkeiten ( $T_1$  etwa  $10^{-3}$  bis  $10^2$  s) kann man das Relaxationsphänomen an strömenden Substanzen untersuchen. Das Hochfrequenzspulensystem, welches bei der Blochschen Methode aus der Sendespule  $L_1$  (s. Abb. 1)

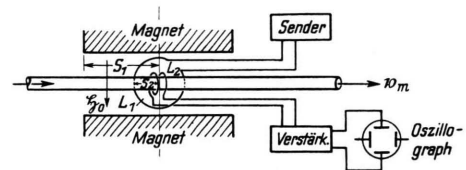


Abb. 1. Schema der Kerninduktionsapparatur mit Durchflußanordnung.

und der dazu senkrechten Empfangspule  $L_2$  besteht, kann man so ausbilden, daß die Flüssigkeit mit definierter, mittlerer Geschwindigkeit  $v_m$  aus dem schwachen Feld des Außenraumes kommend hindurchströmen kann. Durch die mittlere Strömungsgeschwindigkeit ist bezüglich des konstanten Feldes  $H_0$  längs des Weges  $s_1$  einerseits und bezüglich des Wechselfeldes  $H_1$  längs des Weges  $s_2$  andererseits jeweils eine mittlere Einwirkungszeit auf das Substanzelement gegeben. Bei der experimentellen Durchführung ist zu berücksichtigen, daß die Einwirkungszeiten  $t_{H_0}$  und  $t_{H_1}$  für die ver-

<sup>6</sup> F. Bloch u. A. Siegert, Phys. Rev. **57**, 522 [1940].

<sup>7</sup> G. Suryan, Proc. Ind. Acad. Sci. A **33**, 107 [1951].

<sup>8</sup> L. Bloom u. J. N. Shoolery, Phys. Rev. **90**, 538 [1953].

schiedenen Entfernungen der strömenden Flüssigkeit von der Rohrachse entsprechend dem Anwachsen der Strömungsgeschwindigkeit zur Rohrmitte verschieden sind. Durch geeignete Maßnahmen, wie z. B. durch störungsfreien Einlauf<sup>9</sup> aus einem großen Gefäß, läßt sich das Geschwindigkeitsprofil über den Rohrquerschnitt annähernd rechteckig machen. Bei der Bestimmung der wirksamen Strecke  $s_1$  ist das Randfeld des Magneten zu berücksichtigen.

Man kann nun die Strömungsgeschwindigkeit  $v_m$  so groß wählen, daß die Einwirkungszeit des Magnetfeldes  $H_0$  und des Wechsellagemagnetfeldes  $H_1$  kurz ist gegenüber  $T_1$  und  $T_2$ . Dann kann sich in der Flüssigkeit bezüglich der äußeren Magnetfelder kein thermisches Gleichgewicht einstellen. An  $L_2$  ist dann keine Hochfrequenz-Signalspannung zu erwarten. Wird nun der Flüssigkeitsstrom durch das Schließen eines Hahnes plötzlich angehalten, dann tritt bezüglich der Kernmagnetisierung eine exponentielle Annäherung an einen thermischen Gleichgewichtszustand ein. Es muß sich dies unter Resonanzbedingungen in einem exponentiellen Anwachsen der Signalamplitude bemerkbar machen. Da sich die kinetische Energie des Flüssigkeitsstromes beim Abstoppen in Wärmeenergie umsetzt, muß dieselbe gegenüber der in der Flüssigkeit enthaltenen Wärmeenergie gering sein. Diese Störung würde sich sonst in der Einstellung des thermischen Gleichgewichts bemerkbar machen.

Windungszahl von 26500 A bei maximalem Polschuhabstand von 5,6 cm eine magnetische Feldstärke von 5500 Oe in dem Luftraum von 10 cm Durchmesser erreicht. Die Temperaturerhöhung war bei Dauerbetrieb und einem Kühlwasserstrom von 2 l/min kleiner als 7°C. Die Feldstärkemessung wurde mittels des auf fünf Dezimalen genauen Protonenmomentwertes von Gardner<sup>10</sup> durch Messung der Protonenresonanz bei verschiedener Felderregung auf eine Frequenzmessung zurückgeführt. Hierzu wurde ein amerikanischer Frequenzmesser BC/221/N benutzt, der eine Genauigkeit auf fünf Dezimalen ermöglichte. Zur Aufnahme des Resonanzsignals mit einem Elektronenstrahloszillographen sollte die Resonanzfeldstärke periodisch durchlaufen werden. Dazu waren in der meist gebräuchlichen Weise zwei kleinere Ringspulen an den Polschuhen angebracht, die im Betrieb von einem sinusförmigen 50 Hz-Wechselstrom durchflossen wurden. Es konnte so dem konstanten Feld  $H_0$  eine von 0 bis 30 Oe variable Wechselfeldkomponente des Betrages  $\Delta H$  überlagert werden, deren Phase sich mit derjenigen der sinusförmigen 50 Hz-Ablenkung des Oszillographen in Übereinstimmung bringen ließ.

Bei der genauen Feldstärkemessung wurde so vorgegangen: Man suchte bei verhältnismäßig großer Feldmodulationsamplitude  $\Delta H$  (etwa 20 Oe) die Protonenresonanzkurve. Darauf wurde  $\Delta H$  so klein gemacht, daß es annähernd der Breite der Protonenresonanzkurve entsprach. Auf dem Oszillographen zeigte sich dann die Breite des Resonanzsignals gleich der Leuchtschirmbreite. Wegen der Symmetrie der Feldmodulation einerseits und der Symmetrie der Resonanzkurve andererseits lag dann die aus der Resonanzfrequenz  $\omega$  und dem  $\gamma$ -Wert für Protonen berechnete Feldstärke als Mittelwert für das Volumen der Probe vor. Aus den Oszillogrammen der Abb. 2 ist der Vorgang bei der Feldstärkemessung ersichtlich. In der Abbildung sieht man das Kerninduktionssignal für Protonen (Signal-



Abb. 2. Oszillogramme des Protonenresonanzdurchganges bei einer 1-m.  $\text{MnSO}_4$ -Lösung.

### III. Versuchsanordnung

Zur Erzeugung eines sehr homogenen und konstanten Magnetfeldes  $H_0$  wurde ein Doppeljochmagnet mit wasserdurchströmter Kupferrohrwicklung gebaut. Der Magnet, dessen Polschuhflächen einen Durchmesser von 10 cm besaßen und dessen Polschuhabstand von 0 bis 5,6 cm variiert werden konnte, wurde zur Erreichung großer Feldkonstanz mit einer Akkumulatorbatterie betrieben. Für die Kühlung erwies sich eine geringe Windungszahl und die Verwendung turbulenter Kühlwasserströmung als besonders günstig. Mit zweimal 99 Windungen wurde bei einer mittleren Ampere-

spannung proportional der Vertikalkomponente des Oszillogrammes) in einer wässrigen, einmolaren  $\text{MnSO}_4$ -Lösung bei dem Einstellen der Feldstärke  $H_0$  auf den Resonanzwert  $H^*$  (2900 Oe) bei einer Modulationsamplitude  $\Delta H$  von ungefähr 1 Oe ( $\Delta H$  proportional der Horizontalkomponente des Oszillogrammes).

In Abb. 2 nimmt die Feldstärke  $H_0$  bei festgehaltener Frequenz  $\omega$  von links zu Bild von links nach rechts zu. Während die äußersten Oszillogramme die Fälle vollkommener Verstimmung  $H_0 \ll H^*$  und  $H_0 \gg H^*$  darstellen, zeigen die Bilder zur Mitte das Kerninduktionssignal für kleine Verstimmung ( $H_0 - H^* = -0,5$  Oe und  $H_0 - H^* = +0,5$  Oe) des Mittelwertes des äußeren

<sup>9</sup> L. Schiller, Hdb. d. Exp. Phys. von Wien-Harms (1932), IV, 4, 135.

<sup>10</sup> J. H. Gardner, Phys. Rev. **83**, 996 [1951].



Feldes  $H_0$  und das Bild in der Mitte für den Fall  $H_0 = H^*$ .

Die Resonanzkurve entspricht in ihrem Verlauf dem sogenannten „langsamen Durchgang“ bei Bloch<sup>1</sup>, d. h. die Zeit für den Resonanzdurchgang (auf Grund der 50 Hz-Modulation) ist sehr groß gegenüber  $T_1$  ( $T_1$  wurde durch die paramagnetischen  $\text{MnSO}_4$ -Ionen verkürzt). In den einzelnen Oszillogrammen fallen die Linien für größer werdendes äußeres Magnetfeld nicht zusammen mit den Linien für abnehmendes Feld. Dies wird dem Umstand zugeschrieben, daß die beiden Spulen  $L_1$  und  $L_2$  geringe mechanische Schwingungen mit 50 Hz gegeneinander ausführen konnten, so daß sich eine geringe Änderung der Hochfrequenzkopplung zwischen  $L_1$  und  $L_2$  ergab, die diese „Aufbauchung“ zur Folge hatte.

Die Sende- und Empfangsanlage wurde in einem Aggregat derart vereinigt, daß man durch Drehen an einem frequenzbestimmenden Vierfach-Drehkondensator beliebig von einer Frequenz zur anderen übergehen konnte (Frequenzbereich 6–16 MHz). Um die Wärmearauschspannung auf der Empfängerseite möglichst niedrig gegenüber der Signalspannung zu halten, mußte das vom Empfänger übertragene Frequenzband möglichst schmal sein. Dies wurde durch Anwendung des Überlagerungsprinzips erreicht, welches aus dem Schema Abb. 3 ersichtlich ist. Die für die Kernresonanz

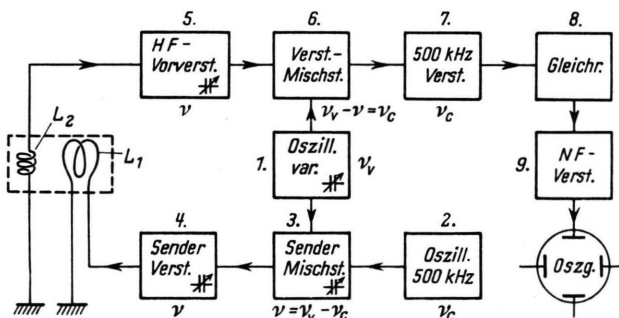


Abb. 3. Schema der Sende- und Verstärkeranlage.

wirksame Frequenz  $\nu$  erhielt man durch die Mischung einer variablen Frequenz  $\nu_v$  des Oszillators 1 mit einer konstanten Frequenz  $\nu_c$  des Quarzoszillators 2; man gab in der Sendermischstufe 3 auf die Mischröhre ECH 42 gitterseitig einerseits die variable Frequenz  $\nu_v$  von 1 und andererseits die konstante Frequenz  $\nu_c$  von 2. Die an der Anodenseite auftretende Differenzfrequenz

$$\nu = \nu_v - \nu_c$$

konnte in 4 verstärkt werden. Die das Feld  $H_1$  erzeugende Spule  $L_1$  war ein Teil der Induktivität des Resonanzverstärkers 4. Der Frequenzgleichlauf zwischen den Stufen mit variabler Frequenz wurde dadurch hergestellt, daß die Kapazitäten der frequenzbestimmenden Schwingungskreise durch die voneinander isolierten Kondensatoren eines Vierfachkondensators mit durchgehender Achse gebildet wurden. (In dem Schema durch das Drehkondensatorsymbol an-

gedeutet.) Die im Resonanzfall in der Empfängerspule  $L_2$  erzeugte Wechsellspannung der Frequenz  $\nu$  wurde in einem rauscharmen Hochfrequenz-Resonanzverstärker 5 vorverstärkt. Darauf wurde die so verstärkte Signalspannung in einer zweiten Mischstufe 6 mit der Hochfrequenzspannung der Frequenz  $\nu_v$  des Oszillators 1 multiplikativ und verzerrungsfrei gemischt. Dabei entstand wieder die konstante Differenzfrequenz  $\nu_c = \nu_v - \nu$ . Die Amplitude der Frequenz  $\nu_c$  war nun, da die Amplitude der Frequenz  $\nu_v$  konstant blieb, abhängig von der verstärkten Signalamplitude der Frequenz  $\nu$ . Die Amplitude der konstanten Frequenz  $\nu_c$  wurde in einem Resonanzverstärker weiter verstärkt und dann gleichgerichtet.

Diese Anordnung hatte folgende Vorteile:

Eine Wechselwirkung zwischen Senderendstufe und Oszillator wurde durch den Übergang zu einer anderen Frequenz vermieden. Es konnte so eine hohe Amplituden- und Frequenzkonstanz am Senderausgang erreicht werden.

Ferner war durch eine Einstellung des Vierfachkondensators das gesamte System (Sender und Empfänger) auf eine wirksame Frequenz abgestimmt. Auf der Empfängerseite geschah die wesentliche Verstärkung bei einer konstanten, niedrigeren Frequenz (Quarzfrequenz) bzw. auf dem Niederfrequenzgebiet. Dabei wurde die Bandbreite  $\Delta\nu$  durch die unveränderlichen Zwischenfrequenz-Resonanzkreise bestimmt. Da  $\nu_c$  kleiner war als alle Frequenzen  $\nu$ , ergab sich bei gleicher Schwingkreisgüte eine dem Frequenzverhältnis  $\nu/\nu_c$  entsprechende Einengung der übertragenen Bandbreite.

Die gleichgerichtete, niederfrequente Signalspannung konnte über einen regelbaren Gleichspannungsverstärker (Frequenzbereich 0 bis 50 kHz) auf die  $y$ -Platten des Elektronenstrahloszillographen gegeben werden.

Die Konstruktion des verwendeten Hochfrequenzkopfes ist aus Abb. 4 ersichtlich. Sie war ähnlich der Blochschens Anordnung. Durch eine Bohrung im Sendespulenkörper war hier senkrecht zur Sendespulachse ein Glasrohr K von 18 mm Durchmesser geführt. Auf dieses Glasrohr wurde in die Mitte der zweigeteilten Sendespulenwicklung A die aus zehn Windungen bestehende Empfangsspule B aufgeschoben. Die direkte Induktion einer Streuspannung in der Empfangsspule B (auf Grund des äußeren Hochfrequenzfeldes) konnte durch zwei um die Sendespulenchse drehbare Cu-Halbkreisscheiben C zu einem Minimum gemacht werden. Das mechanisch solid aufgebaute System war einschließlich der Zuleitungen und der übrigen Hochfrequenzanlage elektrisch gut abgeschirmt.

#### IV. Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Bei der ruhenden Substanz wurde zunächst die Sendefrequenz so abgestimmt, daß bei dem bestehenden Magnetfeld Kernresonanz vorhanden war. Dann ließ man die Flüssigkeit nach dem unter II. geschilderten Prinzip aus einem Vorrats-

behälter durch die Kerninduktionsapparatur strömen. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit konnte mittels Meßzylinder und Stoppuhr gemessen werden. Gleichzeitig wurde die Amplitude der Protonenresonanz beobachtet. Es zeigte sich, daß bei verschiedenen Flüssigkeiten, wie z. B. bei reinem Wasser, die Signalamplitude mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit stetig abnahm.

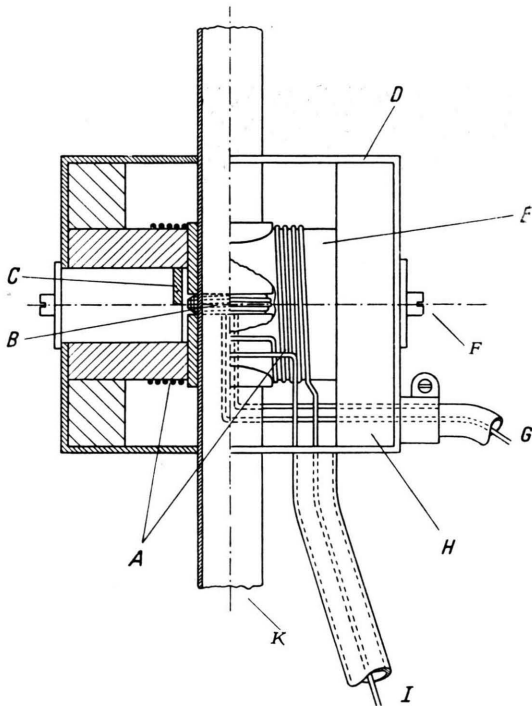


Abb. 4. Hochfrequenzkopf mit abgenommener Deckplatte; teilweise geschnitten. A Zweigeteilte Sendespule  $L_1$ , B Empfängerspule  $L_2$ , C Justierscheibe, D Kupfergehäuse, E Spulenkörper für  $L_1$  aus Trolitul, F Justierschraube, G Hochfrequenzkabel zum Empfänger, H Halterung des Spulenkörpers, I Hochfrequenzleitung vom Sender, K Glasrohr.

Von einer gewissen Strömungsgeschwindigkeit an, in unserem Falle bei Wasser bei etwa 17 cm/s, war kein Signal mehr feststellbar. Die für die Versuche benutzten Substanzen wurden so ausgewählt, daß entsprechend der Forderung I.2.a) die Relaxationszeit  $T_1$  groß war gegenüber der Zeit des Resonanzdurchganges, die durch die Feldmodulationsfrequenz von 50 Hz und die Signalbreite vorgegeben war. Es handelte sich um einen sog. „schnellen Durchgang“<sup>1</sup>. Für diesen ergibt sich nach der Blochschen Theorie der in Abb. 5 wiedergegebene Signalverlauf (Signalamplitude  $A$  in Abhängigkeit von der Verstimmung  $\delta$ ). Im Diagramm ist die Ein-

heit für die Amplitude  $A$  so gewählt, daß die Amplitude für  $\delta = 0$  bei genügend langer Magnetisierung gleich 1 gesetzt wird. Da bei der größten Signalauslenkung für  $H_0 = H^*$  die Möglichkeit des Auftretens von Sättigungseffekten bestand und zudem die Festlegung eines Amplitudennullpunktes Schwierigkeiten machen konnte, wurde zum Amplitudenvergleich wie folgt verfahren:

Es wurde bei einer konstant gehaltenen kleinen Verstimmung  $\delta_1$  gearbeitet (Abb. 5). Dadurch wurde nur der durch die Feldmodulationsamplitude  $\Delta H$  und durch  $\delta_1$  bestimmte Abschnitt der Resonanzkurve im Oszillogramm wiedergegeben. Ein Amplitudenvergleich ließ sich dann dadurch durchführen, daß man die mittlere Neigung  $\varphi$  des Oszillogrammes gegenüber dem Nichtresonanzsignal (s. a. Abb. 6a) bestimmte. Da  $\delta_1$ ,  $\Delta H$  und ebenso die  $\Delta H$  proportionale Horizontalauslenkung des Oszillogramms konstant blieb, war mit ausreichender Näherung die Signalamplitude  $A$  proportional dem  $\operatorname{tg} \varphi$  anzunehmen. Im folgenden wird für den Amplitudenvergleich demnach das

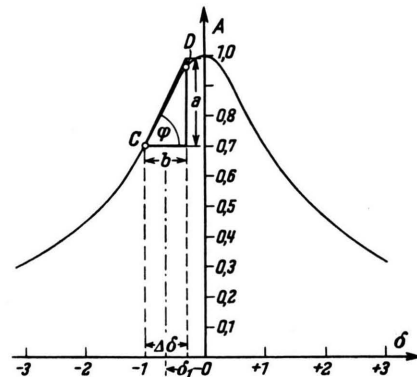


Abb. 5. Signalamplitude  $A$  in Abhängigkeit von der Verstimmung  $\delta$  bei dem „schnellen Durchgang“.

Verhältnis der tg der entsprechenden Winkel herangezogen ( $\text{tg } \varphi / \text{tg } \varphi_0 = A/A_0$ , wobei  $\text{tg } \varphi_0$  bzw.  $A_0$  die Werte bei einer gegenüber  $T_1$  hinreichend langen Magnetisierung im Resonanzfall darstellen). Bei der normalerweise außerordentlich geringen Protonenresonanzbreite (bei Wasser etwa  $1/170000 H_0$ ) wurde die Signalbreite durch die Inhomogenität des äußeren Magnetfeldes  $H_0$  (bis zu 1 Oe) bestimmt. Die Oszillogramme ergaben trotzdem einen Signalverlauf, der dem in Abb.5 wiedergegebenen Signalverlauf ähnlich war. Das zur Gewinnung der Amplitudenverhältnisse beschriebene Vorgehen erschien daher berechtigt.

Abb. 6 zeigt nun das Signal bei Wasser ( $H_0 = 2236$  Oe, Temperatur  $17^\circ\text{C}$ ): a) im vollkommen verstimmten Fall  $H_0 \ll H^*$ ; b) bei sehr kleiner Verstimmung ( $\delta_1 < 1/2$  Oe) im ruhenden Zustand des Mediums; c) bis f) bei derselben Verstimmung und bei derselben Modulationsamplitude  $\Delta H$  wie bei b), aber bei von c) bis f) zunehmender Strömungsgeschwindigkeit  $v_m$  der Substanz [bei f) hatte die Strömungsgeschwindigkeit den größten Wert,  $17\text{ cm/s}$ ]. Aus der Abbildung ersieht man, wie mit

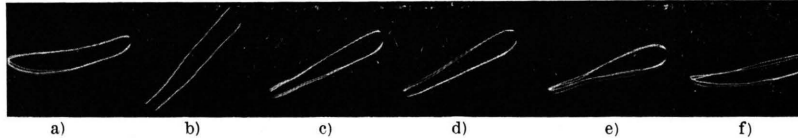


Abb. 6. Abnahme der Resonanzamplitude bei Wasser mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit  $v_m$ .

zunehmender Strömungsgeschwindigkeit die Neigung des Oszillogramms abnimmt. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von  $17\text{ cm/s}$  ist annähernd dieselbe Neigung wie im Nicht-Resonanzfall  $H_0 \gg H$  erreicht. Die Aufbauchung zwischen dem oberen und dem unteren Ast des Oszillogramms wird, wie schon unter III. bemerkt, im wesentlichen auf geringe mechanische  $50\text{ Hz}$ -Schwingungen zwischen der Sendespule  $L_1$  und der Empfangsspule  $L_2$  zurückgeführt. Um einheitliche Verhältnisse zu erhalten, wurde bei der Auswertung nur der obere Ast des Oszillogramms benutzt. Die Abhängigkeit der Signalamplitude von der Strömungsgeschwindigkeit wurde bei Wasser und bei verschiedenen Kohlenwasserstoffen bestimmt. Durch Zusatz von paramagnetischen Ionen zu Wasser konnte die Relaxationszeit derart verkürzt werden, daß mit den hier erreichbaren Geschwindigkeiten keine Amplitudenveränderung mehr nachzuweisen war. Es konnte z. B. bei einer  $10^{-3}$ -molaren  $\text{MnSO}_4$ -Lösung in Wasser bei einer Strömungsgeschwindigkeit von  $v_m = 60\text{ cm/s}$  keine Verkleinerung des Signals bemerkt werden.

Es wurde schließlich das zeitliche Anwachsen der Signalamplitude im Falle des schnell angehaltenen Flüssigkeitsstromes an der ruhenden Substanz untersucht. Die anfängliche Strömungsgeschwindigkeit wurde dabei so groß gewählt (etwa  $50\text{ cm/s}$ ), daß das Protonensignal im Oszillogramm verschwunden war. Die Flüssigkeit wurde dann durch rasches Schließen eines Glashahnes schnell zum Stillstand gebracht. Darauf wuchs das Protonensignal mehr oder weniger schnell an. Bei dem

gewählten Verfahren war dies zu ersehen an der zunehmenden Neigung des Oszillogramms. Das Oszillogramm des Vorganges wurde mit einer  $0,8\text{ cm}$  Agfa-Movex-Kamera gefilmt. Die Bildfrequenz der Kamera betrug  $16,5$  Bilder pro Sekunde. Durch die Auswertung der Bilder in der aus Abb. 7 ersichtlichen und geschilderten Weise erhielt man den Verlauf der registrierten Signalamplitude.  $1 - \text{tg } \varphi / \text{tg } \varphi_0 = (1 - A/A_0)$  wurde in Abhängigkeit von der Zeit logarithmisch aufgetragen.

Da die Signalspannung proportional der Magnetisierung  $M(t)$  ist, wird bei linearer Verstärkung  $A$  proportional  $M(t)$ . Für  $t = T_1$  wird entsprechend Gl. (3a)  $1 - A/A_0 = 1/e$ . Das Diagramm Abb. 7 zeigt den zeitlichen Verlauf der Größe  $1 - A/A_0$  von doppelt destilliertem Wasser bei  $17^\circ\text{C}$ . Die Meßpunkte streuen innerhalb der Amplituden-Meßgenauigkeit mit einer mittleren Amplitudenabweichung von

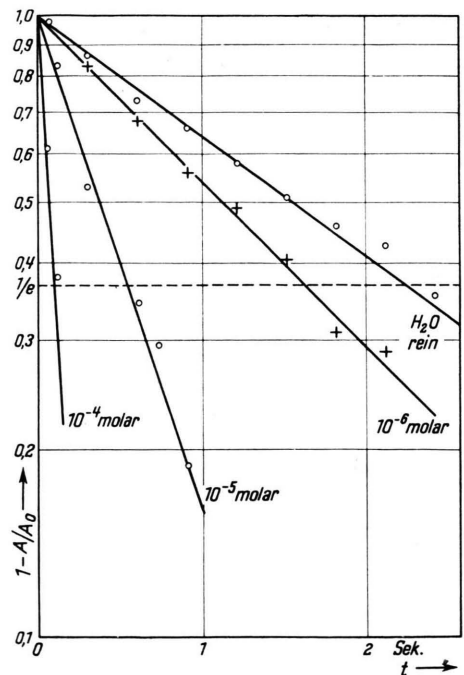


Abb. 7.  $(1 - A/A_0)$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  für Wasser und für wässrige  $\text{MnSO}_4$ -Lösungen bei  $18^\circ\text{C}$ . ( $A$  = Signalamplitude zur Zeit  $t$ ,  $A_0$  = Signalamplitude im thermischen Gleichgewicht).

$\pm 2,5\%$ . Aus fünf verschiedenen Messungen an Wasser erhielt man für  $T_1$  einen Mittelwert von 2,35 s. Es wurden ferner sehr verdünnte  $\text{MnSO}_4$ -Lösungen in Wasser untersucht (Abb. 7). Während sich bei einer  $10^{-6}$ -m.  $\text{MnSO}_4$ -Lösung bei Zimmertemperatur ein  $T_1$  von 1,6 s ergab, erhielt man bei einer  $10^{-5}$ -m. Lösung nur noch einen Wert von 0,5 s. Für eine  $10^{-4}$ -m. Lösung ergab sich eine Zeit von höchstens 0,1 s. Bei den kürzeren Zeiten entstand ein Fehler dadurch, daß die Zeit, die zum Schließen des Hahnes benötigt wurde, etwa 0,1 s betrug. Bei den größeren  $T_1$ -Werten hob sich dieser Fehler heraus, da hier zur Bestimmung des zeitlichen Verlaufes von  $(1 - A/A_0)$  genügend sichere Amplitudenwerte zur Verfügung standen.

Es wurden ferner noch einige Kohlenwasserstoffe (Abb. 8) untersucht. Bei einem Feld von 2200 Oe und einer Temperatur von  $18^\circ\text{C}$  ergaben sich folgende Werte für  $T_1$  in sec:

Äthyläther	3,9	Methylalkohol	3,2
Benzol	3,1	Äthylalkohol	2,3
		Amylalkohol	1,2

Der bei diesen Werten mögliche Fehler beträgt etwa 0,2 s. Er ergibt sich aus dem Fehler der Zeitmessung und vor allem aus zeitlichen Amplitudenschwankungen des Signals, die teilweise durch geringe, unvermeidliche mechanische Erschütterungen bedingt waren. Bei den bereits von Bloembergen<sup>3</sup> mit der Sättigungsmethode untersuchten Substanzen Äthyläther und Äthylalkohol stimmen die gemessenen  $T_1$ -Werte innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Entsprechend der Theorie von Bloembergen zeigte sich bei den untersuchten Stoffen

eine Zunahme der Relaxationszeit mit abnehmender Viskosität.

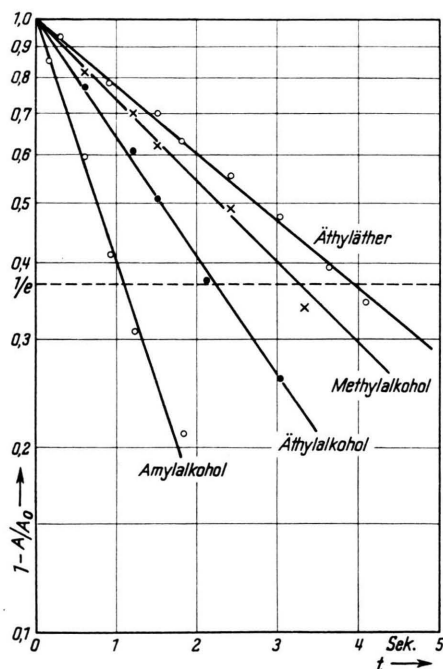


Abb. 8.  $(1 - A/A_0)$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  für einige organische Substanzen bei  $18^\circ\text{C}$ . ( $A$  = Signalamplitude zur Zeit  $t$ ,  $A_0$  = Signalamplitude im thermischen Gleichgewicht).

Besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. W. Meißner für die Anregung und vielfältige Förderung im Verlauf der Arbeit. Dem Bayerischen Ministerium für Unterricht und Kultus und der Studienstiftung des deutschen Volkes danke ich für die mir gewährten Stipendien.