

Ausdruck (57) Gesagte gilt auch für die Näherungsausdrücke (59 a, b), insbesondere das asymptotische Verhalten (58).

Das  $\mathcal{M}$  von (57) oder (59) hängt über die Entwicklungskoeffizienten  $\Gamma_{u0}$  bzw.  $\tilde{\Gamma}_{u0}$  von den Kernkoordinaten ab, so daß wir auf diese Weise einen theoretischen Ausdruck für das Dipolmoment für alle Kernkonfigurationen erhalten. Das Experiment gibt dagegen den Wert des Dipolmoments meistens nur für die Gleichgewichtskonfiguration des Moleküls. Sind jedoch Intensitätsmessungen für das ultrarote Rotations-Schwingungsspektrum des betrachteten Moleküls vorhanden, so kann der Vergleich zwischen Theorie und Experiment in einer umfangreicheren Weise durchgeführt werden, als dies mit den Gleichgewichtswerten möglich ist. Die Intensität eines Schwingungsübergangs hängt nämlich hauptsächlich von dem FRANCK – CONDON-Integral

$$\Re_{v'v''} = \int \Psi_{v'} \mathcal{M} \Psi_{v''} d\tau \quad (60)$$

ab, in dem  $\Psi_{v'}$  und  $\Psi_{v''}$  die Eigenfunktionen des oberen bzw. des unteren Schwingungszustandes sind.  $\mathcal{M}$  ist das elektrische Dipolmoment des Moleküls, das wir gerade berechnet haben; die Integration ist über alle Kernkoordinaten zu erstrecken. Deswegen gibt ein Vergleich zwischen dem berechneten Dipolmoment und den Intensitäten im Rotations-Schwingungsspektrum Auskunft nicht nur über den Gleichgewichtswert von  $\mathcal{M}$ , sondern auch über seine Abhängigkeit von den Kernkoordinaten in der näheren Umgebung der Gleichgewichtslage.

Zusatz b. d. Korr.: TIEN-CHI-CHEN hat in einer kurzen Notiz (J. Chem. Phys. **23**, 2200 [1955]) ebenfalls die Möglichkeit diskutiert, das vereinigte Atom zum Ausgangspunkt von Näherungsrechnungen für Molekülprobleme zu machen.

## Spin-Echos bei Wechselstromelektrolyse

Von D. GEISLER und H. PFEIFER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig  
(Z. Naturforsch. **12 a**, 70—76 [1957]; eingegangen am 30. September 1956)

Der Einfluß von periodischen Feldänderungen am Kernort wird untersucht, indem die Spin-Echo-Methode von HAHN dahingehend modifiziert wird, daß die Proben, verschiedene wäßrige Lösungen, einer Wechselstromelektrolyse unterworfen werden. Das durch den Ionenstrom entstehende zusätzliche magnetische Wechselfeld bewirkt eine Verkleinerung der Echoamplitude, die wegen der wechselnden Phasenbeziehungen zwischen Elektrolysefeld und Hochfrequenzimpuls zeitlich schwankt.

Bei magnetischen Kernresonanzverfahren verursacht ein hochfrequentes Magnetfeld geeigneter Frequenz und Polarisation Bewegungsänderungen von Kernmomenten, die in einem konstanten Magnetfeld präzedieren. Dadurch werden in einer Spule Spannungen induziert, die nach entsprechender Verstärkung oszillographisch registriert werden können. Für die Art, wie man das hochfrequente Wechselfeld einwirken läßt, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Bei der Methode von HAHN<sup>1</sup> entsteht als Folge zweier Hochfrequenzimpulse ein Signal, das sog. Spin-Echo.

Während HAHN<sup>1</sup> und insbesondere DAS und SAHA<sup>2</sup> den Einfluß statistischer Feldänderungen auf das Spin-Echo infolge von Selbstdiffusion untersucht haben, erscheint auch die Frage interessant, wie sich

periodische Feldänderungen am Kernort auf das Echo auswirken. Zu diesem Zwecke haben wir in verschiedenen wäßrigen Lösungen eine Wechselstromelektrolyse durchgeführt. Die im 2. Abschnitt angegebenen Versuchsergebnisse stimmen im wesentlichen mit den nach dem 1. Abschnitt zu erwartenden theoretischen Resultaten überein.

### 1. Theorie

Wir verwenden folgende Bezeichnungen:

- $\gamma$  gyromagnetisches Verhältnis des Protons ( $\approx 2,66 \cdot 10^4$  cgs),
- $H_0$  magnetisches Gleichfeld ( $\approx 3900$  Oe),
- $H_1$  Amplitude des magnetischen Wechselfeldes ( $\approx 1 - 5$  Oe),
- $H_x', H_y', H_z'$  Amplituden des durch den Elektrolysestrom erzeugten Magnetfeldes,

<sup>1</sup> E. L. HAHN, Phys. Rev. **80**, 580 [1950].

<sup>2</sup> T. P. DAS u. A. K. SAHA, Phys. Rev. **93**, 749 [1954].



- $\omega$  Kreisfrequenz des eingestrahlten magnetischen Wechselfeldes ( $\approx 10^8 \text{ sec}^{-1}$ ),  
 $\omega_0 = \gamma H_0$ ;  $\omega_1 = \gamma H_1$ ;  $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$ ,  
 $\omega_x = \gamma H_x'$  ( $\approx 100 - 500 \text{ sec}^{-1}$ ),  
 $\omega_x(t) = \gamma H_x'(t)$ ,  
 $\omega_z = \gamma H_z'$  ( $\approx 100 - 500 \text{ sec}^{-1}$ ),  
 $\omega_z(t) = \gamma H_z'(t)$ ,  
 $\Omega$  Kreisfrequenz der Elektrolysewechselfeldspannung ( $\approx 100 - 1000 \text{ sec}^{-1}$ ),  
 $t_w$  Impulsdauer ( $\approx 10^{-5} \text{ sec}$ ),  
 $\tau$  Impulsabstand,  
 $T_1$  Spin-Gitter-Relaxationszeit,  
 $T_2$  Spin-Spin-Relaxationszeit,  
 $(\Delta\omega)_{1/2} = \sqrt{2} \log 2 / T_2$  Halbwertsbreite der  $\Delta\omega$ -Verteilung,  
 $R$  Radius der zylindrischen Probe ( $\approx 0,6 \text{ cm}$ ),  
 $I$  Amplitude des Elektrolysestroms ( $\approx 5 - 50 \text{ mA}$ ),  
 $\beta = I/5 R^2$  ( $I$  in A,  $R$  in cm gibt  $\beta$  in Oe/cm),  
 $\alpha$  Phase des Elektrolysewechselfeldes bei Einsetzen des ersten Impulses,  
 $\mathfrak{M} = (M_x, M_y, M_z)$  Magnetisierung.

Die angegebenen Zahlenwerte sind die von uns verwendeten und zeigen die Berechtigung einiger Vernachlässigungen, die weiter unten vorgenommen werden.

Die Lage des Koordinatensystems ist aus Abb. 1, die zeitliche Folge der Impulse aus Abb. 2 zu entnehmen.

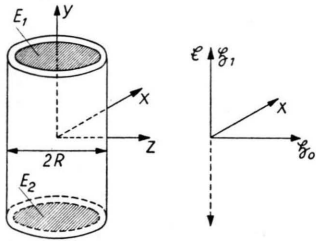


Abb. 1. Feldrichtungen und Lage der Probe.  $E_1$  und  $E_2$  sind die Elektroden,  $\mathfrak{H}_0$  = konstantes Magnetfeld,  $\mathfrak{H}_1$  = hochfrequentes Magnetfeld,  $\mathfrak{E}$  = Elektrolysewechselfeld.

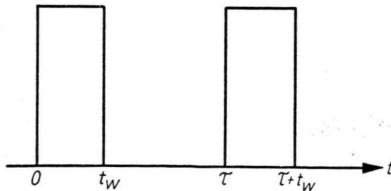


Abb. 2. Zeitfolge der Impulse.

Wenn die in der Probe in  $y$ -Richtung bewegten Ionen einen Strom  $I$  darstellen, so ist die dadurch im Inneren hervorgerufene magnetische Feldstärke

$$\mathfrak{H}' = (H_x', H_y', H_z') = \beta \cdot (+z, 0, -x). \quad (1)$$

Für die Zeitabhängigkeit von  $\mathfrak{H}'$  setzen wir

$$H_x'(t) = H_x' \cos(\Omega t + \alpha),$$

$$H_z'(t) = H_z' \cos(\Omega t + \alpha).$$

Da der erste Impuls bei  $t=0$  beginnt, bedeutet  $\alpha$  die Phase bei Einsetzen des ersten Impulses. Das Feld in Gl. (1) ist für lange, dünne Leiter, deren Querschnitt von den Elektroden völlig ausgefüllt wird, korrekt.

Zerlegen wir das in  $y$ -Richtung mit der Amplitude  $2H_1$  und der Frequenz  $\omega$  oszillierende hochfrequente magnetische Wechselfeld in zwei entgegengesetzt in der  $x$ - $y$ -Ebene umlaufende Felder mit der Amplitude  $H_1$ , von denen nur eins für die Resonanzerscheinungen in Frage kommt (BLOCH<sup>3</sup>), so ist das gesamte auf einen Kern einwirkende äußere Magnetfeld

$$\mathfrak{H} = \{H_1 \cos \omega t + H_x'(t), -H_1 \sin \omega t, H_0 + H_z'(t)\}.$$

Indem wir die Komponenten der Magnetisierung  $\mathfrak{M}$  mittels

$$M_x/M_0 = u \cos \omega t - v \sin \omega t,$$

$$M_y/M_0 = -u \sin \omega t - v \cos \omega t, \quad M_0 = M_z(t=0),$$

$$M_z/M_0 = w$$

auf das mit der Kreisfrequenz  $\omega$  rotierende Koordinatensystem umschreiben, erhalten wir aus der klassischen Bewegungsgleichung

$$\dot{\mathfrak{M}} = \gamma \mathfrak{M} \times \mathfrak{H}$$

unter Berücksichtigung der Dämpfungsglieder die BLOCHschen Gleichungen unseres Problems<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} \dot{u} + [\Delta\omega + \omega_z(t)] v + u/T_2 &= -\omega_x(t) w \sin \omega t, \\ \dot{v} - [\Delta\omega + \omega_z(t)] u + v/T_2 + \omega_1 w &= -\omega_x(t) w \cos \omega t, \\ \dot{w} + (w-1)/T_1 - \omega_1 v &= \omega_x(t) [u \sin \omega t + v \cos \omega t]. \end{aligned} \quad (2)$$

Für die Zeiten, wo kein Hochfrequenzwechselfeld einwirkt, vereinfacht sich (2) mit

$$f = u + i v$$

<sup>3</sup> F. BLOCH, Phys. Rev. **70**, 460 [1946].

zu

$$\dot{f} + \left( \frac{1}{T_2} - i \Delta\omega \right) f = i \omega_z(t) f - i \omega_x(t) w e^{-i\omega t}, \quad (3)$$

$$\dot{w} + (w - 1)/T_1 = \frac{1}{2i} \omega_x(t) (f e^{i\omega t} - f^* e^{-i\omega t}).$$

Die rechten Seiten sind die durch die Elektrolyse neu hinzukommenden Terme. Wir betrachten sie als Störungen und machen zur Lösung den Ansatz

$$f = \sum_{i=0} f_i, \quad w = \sum_{i=0} w_i,$$

wobei  $f_i, w_i$  von  $i$ -ter Ordnung in  $\omega_x$  und  $\omega_z$  sind. Indem wir die einzelnen Ordnungen in  $\omega_x, \omega_z$  trennen, folgt

$$\left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{T_2} - i \Delta\omega \right) f_0 = 0, \quad (4)$$

$$\left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{T_1} \right) w_0 = \frac{1}{T_1},$$

$$\left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{T_2} - i \Delta\omega \right) f_j = i \omega_z(t) f_{j-1} - i \omega_x(t) e^{-i\omega t} w_{j-1}, \quad (5)$$

$$\left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{T_1} \right) w_j = \frac{1}{2i} \omega_x(t) (e^{i\omega t} f_{j-1} - e^{-i\omega t} f_{j-1}^*), \quad (j=1, 2, \dots)$$

Die Lösungen von (4), der 0. Näherung, sind

$$f_0(t) = f_0(t'') \exp \left[ \left( -\frac{1}{T_2} + i \Delta\omega \right) (t - t'') \right], \quad (6)$$

$$\omega_0(t) = 1 + [w_0(t'') - 1] \exp \left[ -\frac{1}{T_1} (t - t'') \right].$$

Vorgeschriebene Anfangswerte  $f(t'')$  und  $w(t'')$  erreichen wir durch

$$f_0(t'') = f(t''), \quad w_0(t'') = w(t''); \quad (7)$$

$$f_j(t'') = w_j(t'') = 0 \quad (j=1, 2, \dots).$$

Sämtliche Differentialgleichungen (5) haben die Form

$$\dot{\eta} + a \eta = \sum_i a_i e^{\lambda_i t} \quad (8)$$

und werden bei der Anfangsbedingung  $\eta(t'') = 0$  [vgl. (6)] gelöst durch

$$\eta(t) = \sum_i \frac{a_i}{a + \lambda_i} e^{\lambda_i t''} [e^{\lambda_i(t-t'')} - e^{-a(t-t'')}] \quad (9)$$

Berechnet man nun nach (5) bis (9) sukzessiv  $f_1, w_1; f_2, w_2$  usw., so stellt sich heraus, daß die  $\omega_x$  enthaltenden Koeffizienten  $a_i/(a + \lambda_i)$  [Gl. (9)] dem Betrag nach im wesentlichen proportional zu  $\omega_x/\omega_0$

oder Potenzen davon sind, während die  $\omega_z$  enthaltenden proportional zu  $\omega_z/\Omega$  oder Potenzen davon sind. Aus den zu Beginn dieses Abschnitts angegebenen Größenordnungen geht hervor, daß wir eine brauchbare Näherung erhalten, wenn wir die Terme mit  $\omega_x$  weglassen, also statt (3) die Differentialgleichungen

$$\left[ \frac{d}{dt} + \frac{1}{T_2} - i \Delta\omega - i \omega_z \cos(\Omega t + \alpha) \right] f = 0,$$

$$\left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{T_1} \right) w = \frac{1}{T_1}$$

verwenden. Deren Lösungen lassen sich leicht bestimmen:

$$f(t) = u(t) + i v(t)$$

$$= \exp \left( -\frac{t-t''}{T_2} \right) \{ u(t'') \cos \delta(t, t'') - v(t'')$$

$$\cdot \sin \delta(t, t'') + i [u(t'') \sin \delta(t, t'') + v(t'')$$

$$\cdot \cos \delta(t, t'')] \},$$

$$w(t) = 1 + [w(t'') - 1] \exp \left( -\frac{t-t''}{T_1} \right) \quad (10)$$

mit der Abkürzung

$$\delta(t, t'') = \Delta\omega(t - t'') + 2 \frac{\omega_z}{\Omega} \cos \left[ \frac{\Omega}{2} (t + t'') + \alpha \right]$$

$$\cdot \sin \left[ \frac{\Omega}{2} (t - t'') \right].$$

Um die Gln. (2) für die Zeiten, wo das hochfrequente Wechselfeld einwirkt, zu vereinfachen, wird, wie üblich, die Tatsache verwendet, daß die Impulsdauer  $t_w$  sehr klein ist.  $\omega_x(t)$  und  $\omega_z(t)$  sind während des Impulses praktisch konstant, und wegen  $T_1, T_2, 1/\omega_x \gg t_w$  bleibt von (2) nur

$$\dot{u} + (\Delta\omega + \tilde{\omega}_z) v = 0,$$

$$\dot{v} - (\Delta\omega + \tilde{\omega}_z) u = -\omega_1 v, \quad (11)$$

$$\dot{w} = \omega_1 v,$$

wobei  $\tilde{\omega}_z$  einen geeigneten Mittelwert von  $\omega_z(t)$  bedeutet. Die Lösungen dieser Differentialgleichungen sind leicht zu finden und z. B. als Gln. (3) und (4) bei DAS und SAHA<sup>2</sup> angegeben. In unserem Falle ist nur  $\Delta\omega + \tilde{\omega}_z$  statt  $\Delta\omega$  zu setzen.

Eine weitere Vereinfachung ergibt sich, wenn (wie in unserer Anordnung) das statische Magnetfeld so beschaffen ist, daß die Bedingung

$$\omega_1 \gg (\Delta\omega)_{1/2} + \tilde{\omega}_z$$

befriedigt ist, wobei  $(\Delta\omega)_{1/2}$  die Halbwertsbreite der Verteilung in  $\Delta\omega$  ist. Dann werden nämlich die Lösungen von (11) einfach [DAS und SAHA<sup>2</sup>, Gl. (6)]:

$$\begin{aligned} u(t) &= u(t'), \\ v(t) &= v(t') \cos \omega_1(t-t') - w(t') \sin \omega_1(t-t'), \\ w(t) &= v(t') \sin \omega_1(t-t') + w(t') \cos \omega_1(t-t'). \end{aligned} \quad (12)$$

Indem wir von den Anfangsbedingungen

$$u(0) = v(0) = 0, \quad w(0) = 1$$

ausgehen und die Lösungen (10) und (12) mit den jeweiligen Anfangsbedingungen aneinanderreihen, erhalten wir für Zeiten  $t > \tau + t_w$ :

$u(t)$  = ungerade Funktion von  $\Delta\omega$ ,

$$\begin{aligned} v(t) &= -\exp\left(-\frac{t-\tau}{T_2}\right) \sin \xi \\ &\cdot \{e^{-t/T_2} \cos[\delta(t, \tau) - \delta(\tau, 0)] + w(\tau) \cos \delta(t, \tau)\}, \\ \xi &= \omega_1 t_w. \end{aligned} \quad (13)$$

Diese Funktionen sind noch sowohl über die Feldverteilung  $g(\Delta\omega)$  des Gleichfeldes als auch über die Feldverteilung  $h(\omega_z)$  des Elektrolysemagnetfeldes zu mitteln.

Für  $g(\Delta\omega)$  nehmen wir mit HAHN<sup>1</sup> die symmetrische Funktion

$$g(\Delta\omega) = \frac{T_2^*}{\sqrt{2}\pi} \exp\left[-\frac{1}{2}(\Delta\omega T_2^*)^2\right].$$

$1/T_2^*$  ist proportional zur Halbwertsbreite  $(\Delta\omega)_{1/2}$ . Die zur Mittelung benötigten Integrale sind von der Form

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \cos ax \cdot g(x) dx = \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{a}{T_2^*}\right)^2\right]. \quad (14)$$

Für die Verteilungsfunktion  $h(\omega_z)$  ergibt sich aus (1) und der Probengeometrie (Abb. 1) nach Normierung

$$h(\omega_z) = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\omega_z} \left[1 - \left(\frac{\omega_z}{\bar{\omega}_z}\right)^2\right]^{1/2},$$

wo  $\bar{\omega}_z = \beta \gamma R$  der Maximalwert von  $\omega_z$  ist. Auch hier lassen sich die benötigten Mittelungsintegrale geschlossen auswerten, nämlich:

$$\int_{-\bar{\omega}_z}^{+\bar{\omega}_z} \cos ax \cdot h(x) dx = \frac{2}{a \bar{\omega}_z} J_1(a \bar{\omega}_z) = J_0(a \bar{\omega}_z) + J_2(a \bar{\omega}_z) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{(a \bar{\omega}_z/2)^{2n}}{n!(n+1)!}. \quad (15)$$

$J_k$  bedeutet die BESSEL-Funktion  $k$ -ter Ordnung. — Indem wir die Formeln (14) und (15) verwenden, erhalten wir durch Mittelung aus (13) das Endergebnis

$$U(t) = 0,$$

$$\begin{aligned} V(t) &= \sin \xi \exp\left(-\frac{t-\tau}{T_2}\right) \left\{ e^{-t/T_2} \sin^2 \xi/2 \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t-2\tau}{T_2^*}\right)^2\right] \cdot \frac{2\Omega}{A(t)\bar{\omega}_z} J_1\left[A(t) \frac{\bar{\omega}_z}{\Omega}\right] \right. \\ &\quad - e^{-t/T_2} \cos^2 \xi/2 \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t}{T_2^*}\right)^2\right] \cdot \frac{2\Omega}{B(t)\bar{\omega}_z} J_1\left[B(t) \frac{\bar{\omega}_z}{\Omega}\right] \\ &\quad \left. - w(\tau) \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t-\tau}{T_2^*}\right)^2\right] \cdot \frac{2\Omega}{C(t)\bar{\omega}_z} J_1\left[C(t) \frac{\bar{\omega}_z}{\Omega}\right] \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

mit den Abkürzungen

$$A(t) = \sin(\Omega t + \alpha) - 2 \sin(\Omega \tau + \alpha) + \sin \alpha,$$

$$B(t) = \sin(\Omega t + \alpha) - \sin \alpha,$$

$$C(t) = \sin(\Omega t + \alpha) - \sin(\Omega \tau + \alpha).$$

An der Stelle des Echos,  $t = 2\tau$ , ist nur der erste Term wesentlich, und wegen

$$A(2\tau) = -4 \sin^2 \frac{\Omega \tau}{2} \sin(\Omega \tau + \alpha), \quad \bar{\omega}_z = \beta \gamma R = \gamma I/5 R$$

ergibt sich aus (16) als Echoamplitude

$$\begin{aligned} V(2\tau) &= \sin \xi \cdot \sin^2 \xi/2 \cdot e^{-2\tau/T_2} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{1}{n!(n+1)!} \left[ \frac{2}{5} \frac{\gamma I}{R \Omega} \sin^2 \frac{\Omega \tau}{2} \sin(\Omega \tau + \alpha) \right]^{2n} \right\} \\ &= \sin \xi \cdot \sin^2 \xi/2 \cdot e^{-2\tau/T_2} \left\{ 1 - 2 \left( \frac{\gamma I}{5 R \Omega} \right)^2 \sin^4 \frac{\Omega \tau}{2} \sin^2(\Omega \tau + \alpha) \right. \\ &\quad \left. + \frac{4}{3} \left( \frac{\gamma I}{5 R \Omega} \right)^4 \sin^8 \frac{\Omega \tau}{2} \sin^4(\Omega \tau + \alpha) - \dots \right\}. \end{aligned} \quad (17)$$



Da die Elektrolysephase  $\alpha$  bei einer Impulsfolge im allgemeinen von Paar zu Paar wechselt, schwankt die Echoamplitude, bleibt aber dabei stets unter  $V_0(2\tau)$ , der Amplitude ohne Elektrolyse, die sich aus (17) bei  $I=0$  ergibt. Diese Erscheinung wird in der Tat experimentell beobachtet.

Ermittelt man den kleinsten Amplitudenwert, indem man  $\alpha$  so einrichtet, daß  $\sin^2(\Omega\tau + \alpha) = 1$  ist, so erhält man für das leicht meßbare Verhältnis  $(V_0 - V)/V_0$  den Wert

$$\frac{V_0(2\tau) - V(2\tau)}{V_0(2\tau)} = 2 \left( \frac{\gamma I}{5 R \Omega} \right)^2 \cdot \sin^4 \frac{\Omega\tau}{2} - \frac{4}{3} \left( \frac{\gamma I}{5 R \Omega} \right)^4 \sin^8 \frac{\Omega\tau}{2} + \dots \quad (18)$$

Die starke Beeinflussung der Echoamplitude durch das magnetische Wechselfeld des Elektrolysestromes läßt sich anschaulich an Hand des PURCELLSchen Vektormodells (vgl. HAHN<sup>1</sup>) erklären.

Wir legen ein mit der Kreisfrequenz des eingestrahlten Hochfrequenzfeldes im Sinne der kernmagnetischen Momente um die  $z$ -Achse rotierendes rechtwinkliges Koordinatensystem  $x', y', z' (=z)$  zugrunde. Vor Anlegen des ersten HF-Impulses besitzt die Probe eine Magnetisierung  $M_0$  in Richtung des magnetischen Gleichfeldes  $H_0$ . Der erste HF-Impuls  $H_1 \cos \xi$  bewirkt eine Präzession der Magnetisierung um die  $x'$ -Achse um den Winkel  $\xi$ , den wir aus Gründen der Anschaulichkeit gleich  $\pi/2$  annehmen wollen (Abb. 3).

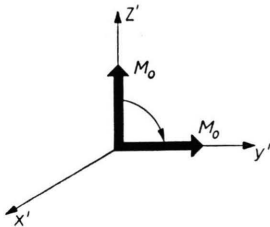


Abb. 3. Drehung der Gesamtmagnetisierung  $M_0$  durch den ersten HF-Impuls um den Winkel  $\xi = \pi/2$  um die  $x'$ -Achse.

Infolge der Inhomogenität des magnetischen Gleichfeldes  $H_0$  präzedieren dann die differentiellen magnetischen Momente der Probe mit verschiedenen Kreisfrequenzen um die  $z$ -Achse, wobei wir voraussetzen wollen, daß die Zentralfrequenz  $\omega_0$  der als Kastenfunktion angenommenen Feldverteilung übereinstimmt mit der Kreisfrequenz  $\omega$ , mit der das  $x', y', z'$ -System rotiert. Im Vektormodell bedeutet dies, daß  $M_0$  in der auf den ersten Impuls folgenden Zeit auseinanderfächert. In Abb. 4 ist die Größe der LARMOR-Frequenz der betreffenden differentiellen

magnetischen Momente dargestellt durch die Länge der Pfeilspitzen an den einzelnen Komponenten.

Der zweite Impuls bewirke (ebenfalls aus Gründen der Anschaulichkeit) eine Präzession um die  $x'$ -Achse um den Winkel  $\pi$ , d. h. für den zweiten Impuls gelte  $\xi = \pi$ . Die Impulsamplitude sei sowohl beim ersten wie auch beim zweiten Impuls so groß,

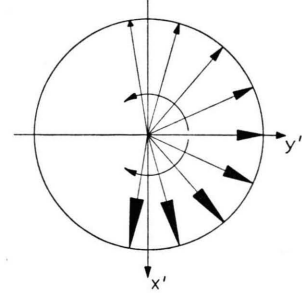


Abb. 4. Auffächern der differentiellen magnetischen Momente zwischen den beiden HF-Impulsen. Die Länge der Pfeilspitzen gibt die Größe der LARMOR-Frequenz an.

daß während der Präzession um die  $x'$ -Achse keine nennenswerte Präzession um die  $z'$ -Achse stattfindet. Abb. 5 zeigt die Lage der differentiellen magnetischen Momente unmittelbar nach dem zweiten Impuls, und man erkennt, daß in der nun folgenden Zeit die Komponenten zusammenlaufen und eine resultierende Magnetisierung, das Echo, bilden werden.

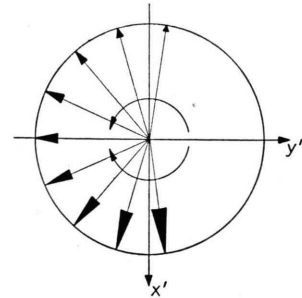


Abb. 5. Zusammenlaufen der durch den zweiten HF-Impuls um den Winkel  $\xi = \pi$  um die  $x'$ -Achse gedrehten differentiellen magnetischen Momente.

Den Einfluß des Elektrolysewechselfeldes diskutieren wir für  $\Omega\tau = \pi$  und  $\alpha = (3/2)\pi$ . Gemäß Gl. (18) hat in diesem Falle die Änderung der Echoamplitude ein Maximum. Infolge des zusätzlichen Wechselfeldes wird in der Zeit zwischen den beiden Impulsen die Präzessionsfrequenz für einen Teil der differentiellen magnetischen Momente erhöht (erniedrigt), so daß diese Momente schneller (lang-

samer) auseinanderlaufen als ohne Zusatzfeld. Nach dem zweiten Impuls jedoch werden gerade die beschleunigten Momente verzögert und die abgebremsten beschleunigt, so daß diese Momente nun langsamer (schneller) zusammenlaufen als ohne Zusatzfeld. Beide Effekte bewirken also, daß die betreffenden magnetischen Momente nicht zum Zeitpunkt des Echomaximums in die negative  $y'$ -Achse fallen. Sie liefern demzufolge einen geringeren Beitrag zur Echoamplitude als ohne Elektrolyse.

Befindet sich die Probe (vgl. Abb. 1) in der geometrischen Mitte zwischen den Polschuhen des Magneten, der das Gleichfeld  $H_0$  erzeugt, so erfahren die magnetischen Momente, die mit großer Winkelgeschwindigkeit präzedieren, ein magnetisches Wechselfeld infolge des Elektrolysestroms, dessen Amplitude nicht den in der Probe möglichen Maximalwert  $\omega_z$  erreicht, da dieser am Probenrand auftritt. Im Vektormodell bedeutet dies, daß die Zeiger mit langer Pfeilspitze nicht so stark gebremst bzw. beschleunigt werden wie die übrigen. Daraus folgt, daß die Änderung der Echoamplitude kleiner wird als erwartet. Für andere Feldverteilungsfunktionen werden sich ähnliche Einflüsse ergeben. Die analytische Behandlung dieses Problems läßt sich nicht allgemein durchführen, da die exakte Feldverteilungsfunktion nicht nur durch die Geometrie der Anordnung, sondern auch durch die Inhomogenitäten des Polschuhmaterials bestimmt wird und demzufolge nicht bekannt ist.

## 2. Experimente

Die Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Spin-Echo-Spektrometers durchgeführt, über das an anderer Stelle \* berichtet wird.

Abb. 6 zeigt eine Echoserie, wie man sie aus 1/50-mol. Kupfersulfatlösung bei einem Elektrolysewechselstrom von 35 mA und 120 Hz erhält. Der Abstand der eingeblendeten Zeitmarken beträgt 2 msec. Man erkennt deutlich die periodisch mit dem Wechselstrom auftretende Verkleinerung der Echoamplitude.

Bezeichnen wir mit  $V_0$  die Echoamplitude z. Zt.  $2\tau$  ohne Elektrolyse und mit  $V$  den bei Variation der Elektrolysephase auftretenden kleinsten Amplitudenwert des Echos z. Zt.  $2\tau$ , so sollte sich gemäß Gl. (18) mit  $R = 0,6$  cm und  $\gamma = 2,66 \cdot 10^4$  cgs

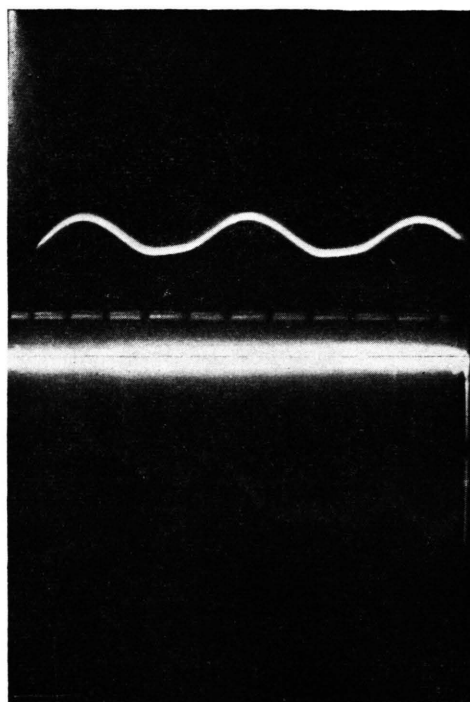


Abb. 6. Echoserie von 1/50-mol.  $\text{CuSO}_4$ -Lösung bei Wechselstromelektrolyse. Die Echoamplituden werden im Takt der im unteren Teil registrierten Elektrolysewechselspannung von 120 Hz verkleinert. Zeitmarken im Abstand von 2 msec.

$$\left( \frac{2 I_{\text{eff}}}{\Omega/2 \pi} \sin^2 \Omega \tau/2 \right) (1 - V/V_0)^{-1/2} \approx 1/\sqrt{2} \quad (19)$$

ergeben, wenn man den Elektrolysestrom so einregelt, daß die Änderung der Echoamplitude klein gegen die Echoamplitude selbst bleibt und den Strom in mA einsetzt. Abb. 7 zeigt als Beispiel den Quotienten (15) in Abhängigkeit von der Elektrolysefrequenz für Messungen an 1/1000-mol. wäßriger Mangansulfatlösung. Wie man sieht, wird die Frequenzabhängigkeit richtig wiedergegeben, jedoch liegen die gemessenen Änderungen der Echoamplitude durchschnittlich um 20% zu tief. Auch bei Messungen an wäßrigen Lösungen anderer Konzentration und anderer Salze wurde wiederholt beobachtet, daß die Meßergebnisse unter den theoretisch zu erwartenden Resultaten lagen. Diese Erscheinung ist abhängig von der Verteilungsfunktion des magnetischen Gleichfeldes im Bereich der Probe. Als mögliche Ursache für die Abweichung kommt also der in Abschnitt 1 im Anschluß an die Behandlung des Vektormodells erwähnte Einfluß der Feldverteilungsfunktion in Betracht.

\* Vgl. Exp. Techn. Physik.

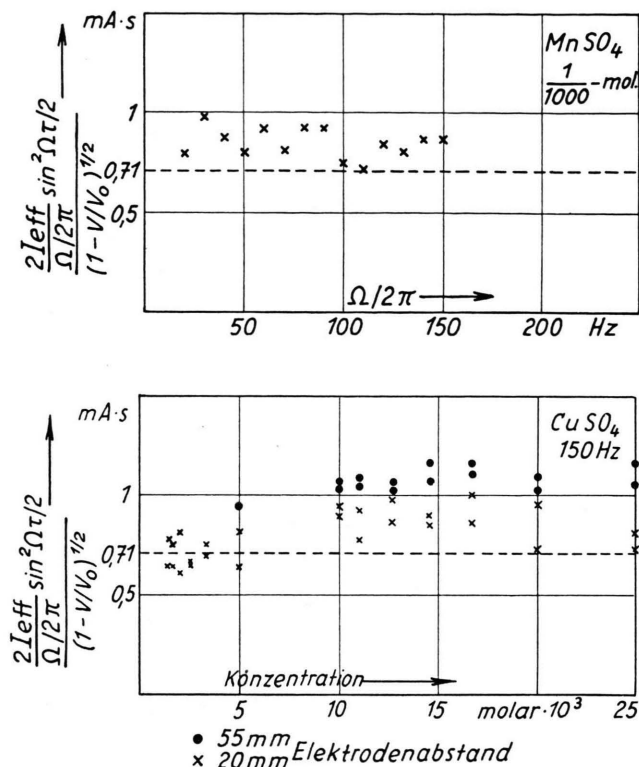


Abb. 7. Abhängigkeit der durch die Wechselstrom-elektrolyse bedingten Änderung der Echoamplitude von der Elektrolysefrequenz  $\Omega/2\pi$ . Die Ordinate stellt bis auf einen konstanten Faktor von 0,71 mÅsec das Verhältnis von theoretischem zu experimentellem Wert für  $(1-V/V_0)^{1/2}$  dar [vgl. Gl. (18)]. Elektrolyt ist 1/1000-mol.  $MnSO_4$ -Lösung.

Abb. 8. Abhängigkeit der durch die Wechselstrom-elektrolyse bedingten Änderung der Echoamplitude von der Konzentration bei zwei verschiedenen Elektrodenabständen. Ordinate wie in Abb. 7. Elektrolyt ist  $CuSO_4$  bei 150 Hz.

Abb. 8 zeigt das Resultat von Messungen an wäßrigen Kupfersulfatlösungen für 150 Hz in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung. Man erkennt wieder, daß die experimentellen Werte im Durchschnitt etwas zu tief liegen. Auch bei diesen Messungen befand sich die Probe in der geometrischen Mitte des Polspaltes. Eine Vergrößerung der

Stromdichte in der Nähe der Spulenachse sollte also eine teilweise Kompensation des Einflusses der Feldverteilungsfunktion auf die Änderung der Echoamplitude bewirken. Dies zeigte sich in der Tat bei Verringerung des Abstandes der Elektroden, deren Querschnitt kleiner als der der Probenröhre war (vgl. Abb. 8).

## NOTIZEN

### Magnetisierungskurven von rohrförmigen Nickelproben unter Torsion und Druck

Von K. STRNAT

Elektrotechn. Institut der Technischen Hochschule Wien  
(Z. Naturforsch. 12 a, 76–79 [1957]; eingegangen am 15. November 1956)

1. Bei manchen Materialien kann man bekanntlich durch homogene Verspannung erreichen, daß sich eine vorwiegend durch die aufgeprägte Spannung  $\sigma$  bestimmte Vorzugslage der Magnetisierung ausbildet. (Bedingung: Kristallanisotropie  $K \ll \lambda \sigma$ ;  $\lambda$  = Sättigungsmagnetostriktion.) So bekommen etwa Permalloy-

drähte unter Zug eine Vorzugsrichtung (VZR) in Zugrichtung<sup>1</sup>. An Nickeldrähten mißt man mit wachsender Zugspannung immer flachere Hysteresisschleifen; die Magnetisierung stellt sich vorzugsweise senkrecht zur Zugrichtung ein<sup>2</sup>. Eine Druckspannung hätte die umgekehrte Wirkung; dem Studium des Druckeinflusses standen jedoch experimentelle Schwierigkeiten im Wege.

2. Tordiert man zylindrische Proben aus Ni oder Permalloy, so beobachtet man beim Magnetisieren Effekte, die auf eine schraubenförmige VZR mit einer Steigung von  $45^\circ$  zurückgeführt werden können, näm-

<sup>1</sup> F. PREISACH, Phys. Z. 33, 913 [1932].

<sup>2</sup> R. BECKER u. M. KERSTEN, Z. Phys. 64, 660 [1930].

lich bei longitudinalelem Feld  $H_L$  eine Zirkulärkomponente  $M_Z$  der Magnetisierung (MATTEUCCI-Effekt<sup>3</sup>) und bei zirkularem Feld  $H_Z$  eine Längskomponente  $M_L$  (PROCOPIU-Effekt<sup>4</sup>). Ursache dieser VZR ist der bei der Torsion entstehende zweiachsige Spannungszustand, dessen Hauptzugspannung  $\sigma_Z$  unter  $45^\circ$  zur Probenachse geneigt liegt. Die Hauptdruckspannung  $\sigma_D$  gleicher Größe steht senkrecht dazu.

Die quantitative Untersuchung dieser Effekte stößt bei Verwendung von Drahtproben auf Schwierigkeiten: Erstens ist die Größe der Spannungen vom Achsenabstand abhängig; sie erreichen ihren Maximalwert an der Oberfläche und sind in der Achse Null. Aber auch das zirkulare Magnetfeld, das ein durch den Draht

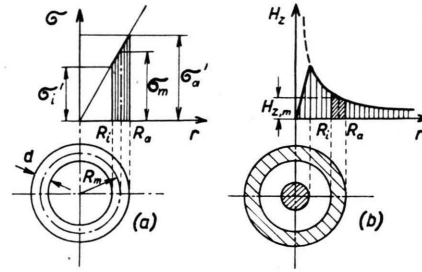


Abb. 1.

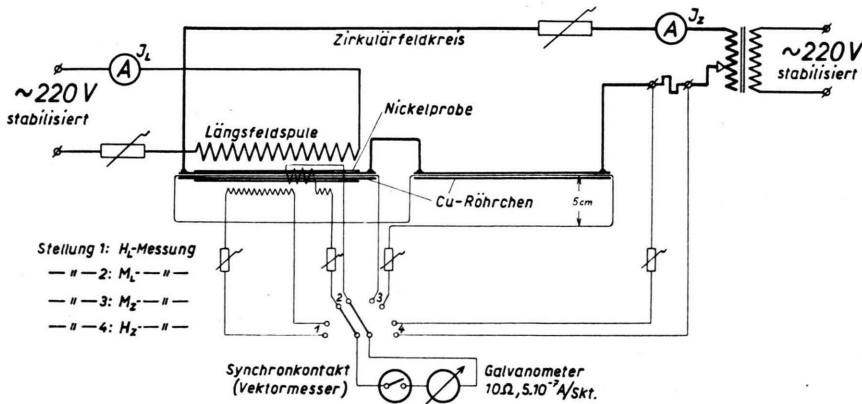


Abb. 2.

fließender Strom erzeugt, nimmt vom Wert Null in der Achse linear mit dem Radius zu. Der Magnetisierungszustand kann daher in den verschiedenen Schichten des Drahtes keinesfalls der gleiche sein, wir messen sowohl in Längs- als auch in Querrichtung nur Mittelwerte. Schließlich ist es auch nicht sehr durchsichtig, in welcher Weise die beim PROCOPIU-Effekt zwischen den Enden der Probe gemessene Induktionsspannung mit der zirkularen Magnetisierung zusammenhängt.

#### A. Messungen an Nickel unter Torsion

1. Die erwähnten Schwierigkeiten lassen sich weitgehend vermindern, wenn man rohrförmige Proben mit geringer Wandstärke verwendet. Es standen uns hartgezogene Reinnickelröhrchen (99% Ni, Rest vor allem Co, Mn) mit den Abmessungen  $R_m = 1,55$  mm,  $d = 0,11$  mm, Länge 49 cm zur Verfügung. (Kathodenmaterial für Radioröhren; vom Wiener Röhrenwerk der Fa. Philips freundlicherweise überlassen.)

Tordiert man diese, so ergibt sich im elastischen Bereich eine Spannungsverteilung nach Abb. 1 a mit Randspannungen  $\sigma' = \sigma_m \pm 3,5\%$ . Um das Zirkularfeld zu erzeugen, wurde ein Strom mittels eines wassergekühlten Kupferröhrchens coaxial durch die Probe geleitet. Auch hier gilt im Probenmaterial  $H_{Z,m} - 3,5\% < H_Z < H_{Z,m} + 3,5\%$  (Abb. 1 b). Die Anordnung zur Messung von

$M_Z$  ist im Schema der Gesamtapparatur, Abb. 2, erkennbar: eine große, den halben Probenlängsschnitt umfassende Drahtschleife mit  $H_Z$ -Fluß-Kompensation. (Der unerwünschte Luftfluß konnte auf 3% des zu messenden  $M_Z$ -Flusses genau kompensiert werden.) Zur Messung des  $M_L$  und  $H_L$  dienten in üblicher Weise kleine Spulen, die die Probe umfaßten bzw. neben dieser lagen.

2. Hysteresisschleifen  $M_L = f(H_L)$  und  $M_Z = f(H_Z)$ , die vor dem Tordieren an der Probe aufgenommen wurden, zeigen eine hohe Koerzitivkraft (25 bis 30 Oe) und eine, allerdings nicht große, schon vorhandene Anisotropie. Beide sind wohl auf starke innere Spannungen (von der Kaltverformung herrührend) zurückzuführen<sup>5</sup>. Eine beim Ziehen sicher auch entstandene Textur kann kaum eine Rolle spielen, weil wegen der geringen magnetischen Kristallanisotropie von Ni hier schon relativ niedrige Spannungen ( $> 10$  kp/mm<sup>2</sup>) überwiegenden Einfluß auf die Lage der spontanen Magnetisierung haben.

3. Nun wurde die Probe tordiert, und zwar war der Verdrehwinkel zwischen korrespondierenden Radien an beiden Enden der Probe  $\Delta\varphi = 70^\circ$ , das entspricht unter der Voraussetzung rein elastischer Formänderung folgenden mittleren Hauptspannungen:  $\tau = \sigma_Z = \sigma_D = 32$  kp pro mm<sup>2</sup>. An dieser Probe wurden in Längs- und Zir-

<sup>3</sup> F. SCHMOLLER, Z. Phys. **93**, 35 [1935].

<sup>4</sup> ST. PROCOPIU, C. R. Acad. Sci., Paris **208**, 1212 [1939].

<sup>5</sup> H. BITTEL, Ann. Phys., Lpz. (5) **32**, 608 [1938].

kularfeld die beiden Magnetisierungskomponenten gemessen. Das Ergebnis zeigt Abb. 3. (Bei Aufnahmen dieser 50 Hz-Schleifen war der zeitliche Feldverlauf sinusförmig.)

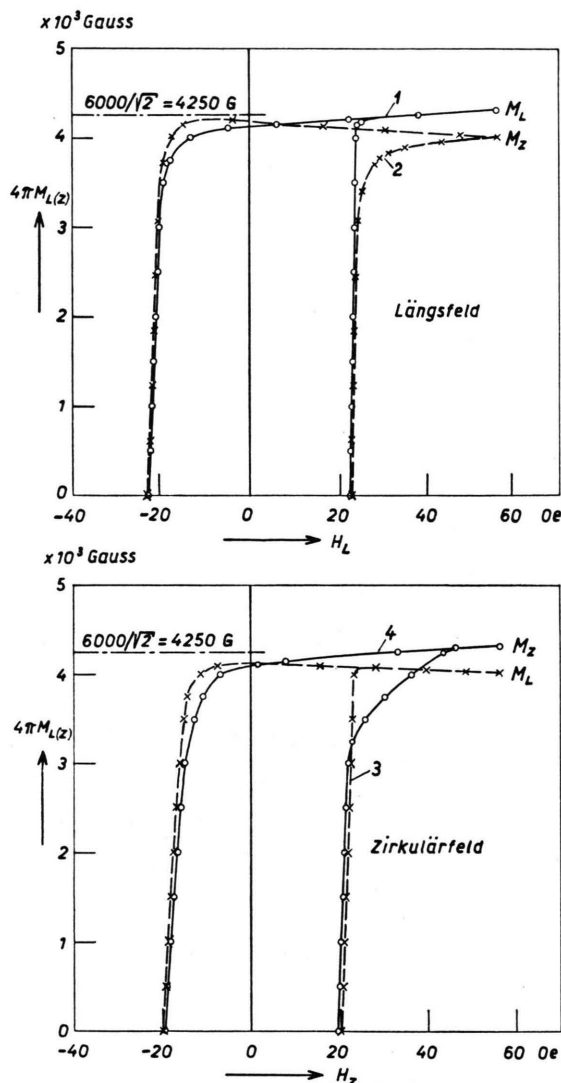


Abb. 3.

Im wesentlichen kann man in allen 4 Fällen zwei Hauptteile der Ummagnetisierung unterscheiden: Die steilen Flanken entsprechen den auf einen schmalen Feldstärkenbereich zusammengedrängten  $180^\circ$ -Sprüngen der ungünstig zum Feld orientierten Weisschen Bezirke innerhalb der unter  $45^\circ$  umlaufenden Vorzugsrichtung; die nur schwach ansteigenden oder abfallenden, fast geradlinigen Teile der Kurven bedeuten Drehprozesse aus der VZR zur Feldrichtung hin. Dabei

wächst die Komponente der Magnetisierung in Feldrichtung, die dazu senkrechte wird kleiner.

Die Höhe („Remanenz“) aller 4 Halbschleifen ist fast gleich und nur unwesentlich geringer als das  $1/\sqrt{2}$ -fache der Sättigung,  $6000/\sqrt{2} = 4250$  Gauß, was auf eine ziemlich gut ausgeprägte Vorzugslage schließen läßt. Die differentiellen Suszeptibilitäten (hier identisch mit den reversiblen) in den Kurvenpunkten  $H=0$  müßten bei idealer VZR dem Betrag nach in allen 4 Fällen übereinstimmen, weil dann reine Drehungen der Magnetisierung aus der  $45^\circ$ -Lage zur jeweiligen Feldrichtung hin stattfinden. KERSTEN<sup>6</sup> hat eine Formel für die Anfangssuszeptibilität in einem analogen Fall angegeben (Anfangslage durch Spannung  $\sigma$  bestimmt, mit Winkel  $\varepsilon$  zum Feld), die hier für  $\chi_{\text{diff}}$  anwendbar ist:

$$\chi_{\text{diff}} = \left( \frac{dM}{dH} \right)_{H=0} = \frac{M_s^2}{3 \lambda \sigma} \cdot \sin^2 \varepsilon.$$

Mit unseren Werten  $\sigma = 32 \text{ kp/mm}^2 = 3,2 \cdot 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ,  $\varepsilon = 45^\circ$ , Sättigungsmagnetostraktion für Ni  $\lambda = -34 \cdot 10^{-6}$ ,  $M_s = 6000/4\pi = 475$  ergibt sich  $|\chi| = 0,37$ ,  $|4\pi\chi| = 4,65$ .

Aus unseren vier Schleifen entnehmen wir die Werte für  $4\pi\chi$ :

Kurve 1: 4,75;      Kurve 3: 2,27;  
Kurve 2: 3,33;      Kurve 4: 6,25.

Die Abweichung liegt im ungünstigsten Fall (Kurve 3) bei etwa 50% des Rechnungswertes.

Diese Abweichung sowie auch die der Schleifenhöhen von  $M_s/\sqrt{2}$  und die Abrundung der linken Schleifenenden sind auf Unvollkommenheiten der VZR zurückzuführen. Auch Reste der Anfangsanisotropie sind noch vorhanden (ungleiches  $H_c$ ). Die runden Übergänge der Kurven 2 und 4 am oberen Ende der rechten, ansteigenden steilen Flanke müssen dagegen durch Mängel der Apparatur erklärt werden. (Schleife 2: zu kurze Längsfeldspule; Schleife 4: Wirkung der Probeneinspannung.)

#### B. Messungen an Nickel unter Druckbelastung

1. Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist das magnetische Verhalten von Ni unter Zugspannung bereits gründlich untersucht worden. Das von Ni unter Druck jedoch nur indirekt: KERSTEN<sup>7</sup> hat Nickeldrähte plastisch verbogen und dann durch Einfädeln in Glasröhrchen elastisch gestreckt. In diesen Proben waren dann Zug- und Druckspannungen vorhanden und die Hysteresiskurven sind eine Überlagerung von flachen und steilen Schleifen.

Durch eine Erweiterung unserer Apparatur wurde es nun ermöglicht, ein hartes Ni-Röhrchen mit den angegebenen Abmessungen unter homogenen Längsdruck zu setzen und daran Magnetisierungsschleifen bei verschiedenen Belastungen zu messen. Die Messung erfolgte ballistisch.

<sup>6</sup> In BECKER-DÖRING, Ferromagnetismus. Springer, Berlin 1939, S. 155.

<sup>7</sup> M. KERSTEN, Z. Phys. **71**, 553 [1931].



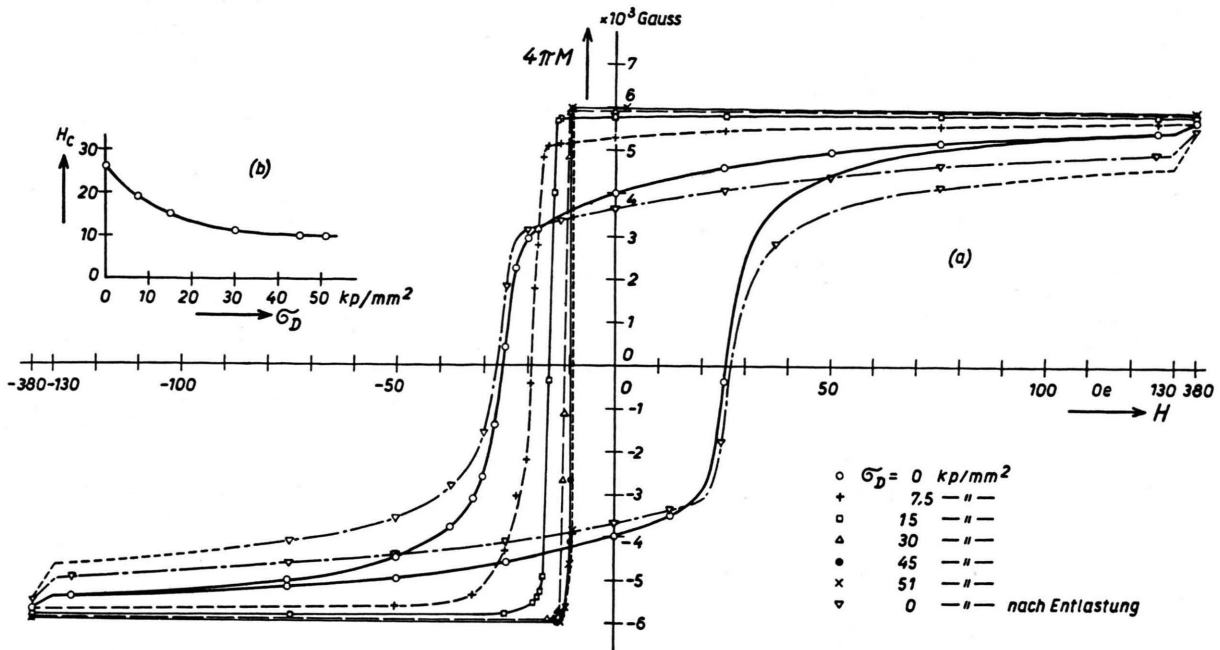


Abb. 4.

Beim Unter-Druck-Setzen der Probe wurde ein Ausknicken dadurch verhindert, daß ein Kupferrohr größerer Länge in sie eingeführt wurde. Das Cu-Rohr war außerdem entsprechend gespannt. Unterließ man dieses Spannen, so knickte die Probe zwar auch bei der höchsten verwendeten Druckkraft nicht aus, jedoch zeigte die Form der Hysteresisschleife eine Inhomogenität der Druckspannungsverteilung als Folge einer mikroskopischen Ausbiegung an.

2. In Abb. 4a ist eine Serie von Magnetisierungskurven wiedergegeben, die bei steigender Druckspannung aufgenommen wurden. Es zeigt sich das erwartete Verhalten: mit wachsendem  $\sigma_D$  werden die Schleifen immer steiler, es entsteht eine VZR in Längsrichtung. Wegen der großen inneren Spannungen zeigen jedoch die Schleifen erst ab etwa  $30 \text{ kp/mm}^2$  gute Rechteckform. Abb. 4b zeigt die Abhängigkeit der Koerzitivkraft von der aufgeprägten Druckspannung und gestattet einen Vergleich mit von SIXTUS<sup>8</sup> veröffentlichten analogen Kurven von Permalloy unter Zug.

In Abb. 4a ist auch die nach der Entlastung auf  $\sigma_D = 0$  durchlaufene Hysteresisschleife eingezeichnet. Sie weicht von der Anfangskurve beträchtlich ab. Es ist durch plastisches Fließen bei den höchsten Belastun-

gen offenbar eine andere Verteilung der inneren Restspannungen entstanden, die ja das Verhalten bei  $\sigma_D = 0$  bestimmen. Eine eventuelle Kristallausrichtung ist aus den schon in A 2 angedeuteten Gründen sicher ohne wesentlichen Einfluß. – Bei Wiederbelastung der Probe auf  $45 \text{ kp/mm}^2$  wurde innerhalb der Meßgenauigkeit die zuerst gemessene Rechteckschleife reproduziert.

### C. Ergebnisse

Die hier mitgeteilten Resultate sind eigentlich Nebenergebnisse einer Arbeit mit anderem Ziel\*, für deren Durchführung Proben mit rechteckiger Magnetisierungsschleife bzw. schraubenartiger Vorzugsrichtung benötigt wurden und über die an anderer Stelle berichtet wird<sup>9</sup>. Dementsprechend fehlt es an Systematik und die Zahl der Messungen war nur gering. Wenn außerdem auch nur Folgerungen aus einer anerkannten Theorie bestätigt wurden, so brachten die Messungen an tordierten Proben doch eine Verbesserung und Zusammenfassung früherer Versuche; die Kurven von Nickel unter Druck bilden eine gewisse Ergänzung zu den bekannten Messungen an gezogenen Ni-Drähten, und als solche schienen sie auch mitteilenswert.

<sup>8</sup> K. J. SIXTUS, Probleme der techn. Magnetisierungskurve (BECKER), Springer, Berlin 1938, S. 9.

\* Im Rahmen eines Forschungsauftrages, den das Bundesministerium f. Verkehr u. Elektrizitätswirtschaft (szt. Ver-

kehr u. verstaatl. Betriebe) an Herrn Doz. Dr. K. M. KOCH erteilt hat.

<sup>9</sup> K. M. KOCH u. K. STERNAT, Elektrotech. u. Maschinenb. **73**, 493 [1956].