

5. Schlußbemerkung

Die in Abschnitt 4 durchgeführten Rechnungen ließen den Beitrag des nichtbeobachtbaren Bereichs in den Dispersionsbeziehungen durch einen analytischen Ausdruck angeben, der genauer als 10% ist. Das sollte zunächst für einen Vergleich mit den experimentellen Daten genügen. Falls nötig, kann die Auswertung der Integrale mittels Rechenmaschinen verbessert werden.

Außer dem direkten Vergleich der Dispersionsbeziehungen mit den experimentellen Daten verbleibt noch das (schwierige) Problem einer genau-

ren Begründung unserer Behandlung der allgemeinen Strom-Matrixelemente in Abschnitt 3 (s. auch Abschnitt 2). Gegebenenfalls wird man auch an eine Verbesserung der Wellenfunktion des Deuteron-Grundzustandes zu denken haben, die dem moderneren Standpunkt einer hard-core-Wechselwirkung zwischen Nukleonen Rechnung trägt.

Herrn Prof. BOGOLJUBOW habe ich für wertvolle Anregungen und Diskussionen sehr zu danken, ebenfalls seinen Mitarbeitern, insbesondere Herrn Dr. MEDWEDEW und Herrn Dr. SCHIRKOW. Herrn Dr. LAPIDUS danke ich für eine längere Unterredung.

Ein synchronisierter Autodyndetektor und seine Anwendung auf die Stabilisierung von magnetischen Feldern mit Protonenresonanz

Von W. MÜLLER-WARMUTH und P. SERVOZ-GAVIN *

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforsch. 13 a, 194—203 [1958]; eingegangen am 17. Dezember 1957)

Zum Nachweis von magnetischen Kernresonanzsignalen wird ein Autodyndetektor mit einer eingekoppelten Normalfrequenz benutzt. Die nach der Einstellung des Oszillators unterschiedenen Methoden des „synchronisierten Autodyns“ und des „modifizierten Q-Meters“ besitzen eine gute Empfindlichkeit und eine Frequenzstabilität, die praktisch nur von der Synchronisierungsfrequenz abhängt. Von den Ergebnissen der VAN DER POLSchen Theorie ausgehend, werden Ausdrücke für das Verhalten bei Kernresonanzabsorption abgeleitet und diskutiert. Diese tragen der Nichtlinearität des Autodyns Rechnung, die sich für das Signal-zu-Rausch-Verhältnis als besonders wichtig erweist und explizit in den Formeln erscheint. Wegen der Einfachheit und der Möglichkeit, die Frequenz über weite Bereiche zu verändern, lassen sich die beschriebenen Methoden gut auf die Stabilisierung von magnetischen Feldern mit Protonenresonanz anwenden. Es wird das Blockschaltbild eines solchen Stabilisators für eine relative Feldstabilität von besser als 10^{-6} angegeben.

Schon bald nach Bekanntwerden der ersten erfolgreichen Experimente von BLOCH¹ und PURCELL² auf dem Gebiete der magnetischen Kernresonanz entstand der Gedanke, die hier gegebene feste Beziehung zwischen Magnetfeld und Resonanzfrequenz für Präzisionsmessungen und zum Konstanthalten des Feldes zu benutzen. Die Präzessionsfrequenz ω_p der Kernspins im Magnetfeld ist ja dem Betrag des Feldes H_0 proportional,

$$\omega_p = \gamma H_0 \quad (1)$$

(γ = gyromagnetisches Verhältnis), und kann in einer geeigneten Apparatur mit einer bekannten Frequenz

verglichen werden. Aus diesem Vergleich läßt sich ein Signal herleiten, das zur Messung oder zur selbsttätigen Regelung gebraucht wird. Seitdem PACCARD das erste praktische Beispiel für einen nach diesem Prinzip arbeitenden Magnetfeldstabilisator gegeben hat³, sind in vielen Gebieten der Physik die Forderungen für die zeitliche Konstanz von Magneten noch erheblich gestiegen. Das mußte naturgemäß zu einer Verbesserung der Methoden führen.

Im wesentlichen bieten sich hierzu drei Ansatzpunkte, nämlich: 1. die Breite der Resonanzlinie und damit verbunden die Empfindlichkeit des Apparates. Man erstrebt die Verwendung geeigneter

* Die vorliegende Arbeit enthält Teile der Dissertation von P. SERVOZ-GAVIN.

¹ F. BLOCH, W. W. HANSEN u. M. E. PACCARD, Phys. Rev. 70, 474 [1946].

² E. M. PURCELL, H. C. TORREY u. R. V. POUND, Phys. Rev. 69, 37 [1946]. — N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL u. R. V. POUND, Phys. Rev. 73, 679 [1948].

³ M. E. PACCARD, Rev. Sci. Instrum. 19, 435 [1948].

⁴ W. MÜLLER-WARMUTH, Phys. Verh. 8, 32 [1957].



möglichst kleiner Substanzproben in sehr homogenen Feldbereichen. 2. Die Wahl einer günstigen Übertragungsfunktion in der Rückkopplungsschleife des Regelkreises (das soll Thema einer späteren Arbeit sein) und 3. die Konstanz und Variationsmöglichkeit der Hochfrequenz, welche die Kernresonanz erregt und als Bezugsnormale dient. Hier soll eine Lösung des unter 3. herausgestellten Problems im Vordergrund stehen und der eigentliche Stabilisator, über den bereits auf einer Vortragsstagung kurz berichtet wurde⁴, nur am Rande erwähnt werden.

Bei der Auswahl des Kernresonanzempfängers hat man es im allgemeinen mit zwei Gruppen von Apparaten zu tun. Bei der ersten befindet sich die Substanzprobe in einem Resonanzkreis, der von einem getrennten HF-Generator zu erzwungenen Schwingungen angeregt wird. In der zweiten Gruppe ist der Schwingkreis mit Probe selbst frequenzbestimmendes Element eines Oszillators. Die mit erzwungenen Schwingungen arbeitenden Brückenmethoden² sowie die Kerninduktionsmethode¹ besitzen von vornherein eine konstante Frequenz, sofern ein geeigneter Generator zur Verfügung steht. Dagegen erfordern sie zur Trennung von Absorption und Dispersion gewöhnlich eine Zweiknopfabstimmung und bieten nur in geringem Maße die Möglichkeit, die Frequenz in weiten Bereichen zu verändern. Diese Möglichkeit scheint bei der *Q*-Metermethode von GABILLARD⁵, die wir ausprobierten, gegeben zu sein. Um hierbei jedoch ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten, muß ein relativ komplizierter Empfänger mit wiederum abgestimmten Leitungen und Verstärkern aufgebaut werden. Über ein „modifiziertes *Q*-Meterverfahren“ wird weiter unten noch zu berichten sein. Vor die Aufgabe gestellt, in weiten Bereichen frei wählbare Feldwerte zu stabilisieren, erschien uns daher ein Oszillator am geeignetsten, der einen großen Frequenzbereich und dazu eine hohe Empfindlichkeit besitzt.

Zu diesem Zwecke wurde die Frequenzkonstanz von verschiedenen der für Kernresonanzempfang bekannten Autodyndektoren^{6,7,8} durch Vergleich mit einem sehr konstanten Frequenznormal über längere Zeiten untersucht. Dabei wurden für normale Betriebsbedingungen mit nur geringen Unterschieden

folgende relative Frequenzstabilitäten gemessen: $2 \cdot 10^{-4}$ über 24 Stunden und 10^{-5} über einige Minuten, sowie ein viel kleineres „Frequenzrauschen“. Nur das letzte könnte auf den Einfluß der (stabilisierten) Anodenspannung zurückzuführen sein, auf den SULZER für diese Art Oszillatoren hingewiesen hat⁹. Da eine Magnetfeldstabilität von 10^{-6} bis 10^{-7} erstrebt wird, liegt die Frequenzkonstanz um mehrere Größenordnungen zu niedrig. Bemühungen zur Kompensation von thermischen Driften und andere Verbesserungen am Autodyn reichen also in keiner Weise aus, und es ergibt sich die Notwendigkeit zur Stabilisierung der Frequenz.

Man kann dazu die Oszillatorfrequenz mit einer Normalfrequenz mischen, bzw. auch einen Phasenvergleich durchführen, woraus sich ein Gleichspannungssignal zur Frequenzregelung ableiten läßt. Die Beeinflussung des Oszillators selbst kann über ein Reaktanzrohr, über einen mit der Achse des Abstimmungskondensators verbundenen Stellmotor oder über die Anodenspannung erfolgen. Versuche dieser Art haben uns die Einführung einer neuen Regelschleife nachteilig erscheinen lassen. Die damit verbundene Zeitkonstante ließ nur im Zeitmittel befriedigende Resultate zu. Zudem haben sehr niederfrequente Störungen den Kernresonanzkreis beeinflußt. Dem steht der Vorteil gegenüber, daß sich die Autodynfrequenz und damit auch das Magnetfeld über weite Bereiche direkt vom Normalfrequenzgenerator her steuern lassen. BAKER und BURD haben zum Betrieb eines Kernresonanz-Spektrographen eine hohe Konstanz von Frequenz und Magnetfeld relativ zueinander erzielt, indem sie die Feldänderungen über eine Reaktanzröhre zur Regelung der Frequenz benutzten¹⁰. Sie haben damit Oszillatorfrequenz und Magnetfeld über einen Regelkreis verbunden und gezwungen, die gleichen Schwankungen durchzuführen. Eine solche Methode kommt natürlich nur für die Regelung von Magneten in Frage, die zur Untersuchung von paramagnetischen Resonanzen dienen. Eine Absolutstabilisierung der Frequenz eines Transistronoszillators über Anodenspannung und Stellmotor hat dagegen ANDRESEN durchgeführt¹¹. Diese Arbeit gelangte erst nach Fertigstellung unseres eigenen Apparates zur Kenntnis.

Bei diesem wurde die Frequenz eines schwach

⁵ P. GRIVET, La Resonance Paramagnetique Nucleaire, Centre National de la Recherche Scientifique, Paris 1955.

⁶ R. V. POUND u. W. D. KNIGHT, Rev. Sci. Instrum. **21**, 219 [1950].

⁷ N. J. HOPKINS, Rev. Sci. Instrum. **20**, 401 [1949].

⁸ H. W. KNOBEL u. E. L. HAHN, Rev. Sci. Instrum. **22**, 904 [1951].

⁹ P. SULZER, Proc. Instn Radio Engrs **38**, 540 [1950].

¹⁰ E. B. BAKER u. L. W. BURD, Rev. Sci. Instrum. **28**, 313 [1957].

¹¹ H. ANDRESEN, Z. angew. Phys. **9**, 326 [1957].

schwingenden Autodyns mit der Normalfrequenz eines externen Generators (Rohde & Schwarz XUA) durch einfache Superposition synchronisiert. Innerhalb eines gewissen Bereiches benimmt sich der Oszillatorschwingkreis dabei ähnlich wie ein passiver Kreis, der erzwungene Schwingungen mit der Generatorfrequenz durchführt. Der mit dem Schwingkreis verbundene Detektor reagiert in üblicher Weise auf die durch die Kernresonanzeffekte hervorgerufenen Impedanzänderungen. Äußerlich lassen sich bei unserer Methode zwei Fälle unterscheiden, bei denen der Oszillator entweder so eingestellt ist, daß er in Abwesenheit der Synchronisationsfrequenz freie Schwingungen auszuführen vermag („Synchronisierter Autodyndetektor“) oder aber die Erregung freier Schwingungen gerade eben noch nicht eintreten kann („Modifiziertes Q -Meterverfahren“). Beide Methoden zeichnen sich durch hohe Frequenzkonstanz und ausreichende Empfindlichkeit aus. Für die Anwendung eines solchen synchronisierten Oszillators, den schon VAN DER POL¹² und andere^{13, 14} untersucht haben, auf die Messung von kernmagnetischer Resonanz, erweist sich eine genauere Diskussion als notwendig. Der Nichtlinearität des Kreises muß dabei besondere Beachtung geschenkt werden.

1. Zur Arbeitsweise des Oszillators

Schaltung und Differentialgleichung

Die von uns benutzte Autodynschaltung (Abb. 1) unterscheidet sich durch die Art der Kopplung von

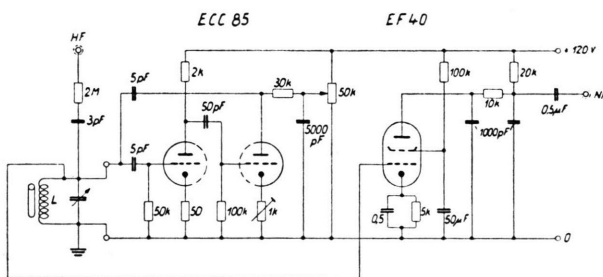


Abb. 1. Schaltung des Autodyndetektors.

dem „Pound-Typus“, dessen Rückkopplung über die Kathode erfolgt⁶. Wie jener bildet die Röhrenanord-

nung zwischen den Klemmen A und B einen negativen Leitwert, der in Verbindung mit dem Resonanzkreis freie Schwingungen erzeugt, sofern sein Betrag den Verlustleitwert ($1/R$) des Kreises übersteigt. Die

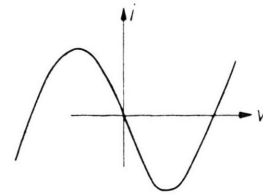


Abb. 2. $i = f(v)$.

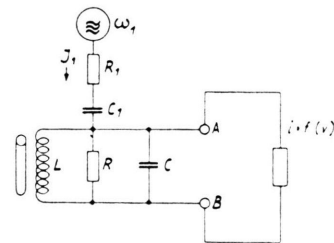


Abb. 3 Ersatzbild.

Synchronisation erfolgt mit einer Normalfrequenz ω_1 , die über R_1 und C_1 eingekoppelt wird. Eine experimentelle Prüfung des Zusammenhanges von Strom und Spannung des negativen Leitwertes (Abb. 2) ergibt, daß**

$$i = -\alpha v + \gamma v^3 \quad (2)$$

eine gute Approximation darstellt. α und γ können dabei als Funktionen der Röhrenparameter bestimmt werden. Die allgemeine Differentialgleichung des Systems der Abb. 3

$$\frac{1}{L} \int v dt + C \frac{dv}{dt} + \frac{1}{R} v + i = I_1 \cos \omega_1 t$$

geht damit über in

$$\frac{d^2 v}{dt^2} - \frac{d}{dt} (\alpha' v - \gamma' v^3) + \omega_0^2 v = -\frac{I_1 \omega_1}{C} \sin \omega_1 t \quad (3)$$

mit den Abkürzungen

$$\omega_0^2 = \frac{1}{LC}; \quad G_0 = \frac{1}{R} - \alpha; \\ \alpha' = \frac{1}{C} \left(\alpha - \frac{1}{R} \right) = -\frac{G_0}{C}; \quad \gamma' = \frac{1}{C} \gamma.$$

Ergebnisse von VAN DER POL

Gl. (3) unterscheidet sich durch das nichtlineare Glied mit γ' von der bekannten für erzwungene

¹² B. VAN DER POL, Phil. Mag. J. Sci. 3, 65 [1927].

¹³ R. ADLER, Proc. Inst. Radio Engrs 34, 351 [1946].

¹⁴ R. D. HUNTOON u. A. WEISS, Proc. Instn Radio Engrs 35, 1415 [1947].

** Die hier gebrauchte Konstante γ darf nicht mit dem gyromagnetischen Verhältnis verwechselt werden.

Schwingungen. Unter der Voraussetzung $\alpha'/\omega_0 \ll 1$ gibt VAN DER POL^{12, 15} für die freien Schwingungen ($I_1 = 0$) eine Lösung

$$v = \frac{V_0}{\sqrt{1+K e^{-\alpha' t}}} \cos(\omega_0 t + \varphi) \quad (4)$$

mit der Amplitude

$$V_0 = \sqrt{\frac{\alpha'}{\frac{4}{3}\gamma'}} = \sqrt{\frac{-G_0}{\frac{4}{3}\gamma}}.$$

Sie enthält die bekannte Tatsache, daß das System nur für einen resultierenden negativen Leitwert G_0 bzw. $\alpha > 1/R$ freie Schwingungen erzeugen kann. KRYLOFF und BOGOLIUBOFF¹⁶ errechneten in einer weiteren Approximation eine korrigierte Frequenz

$$\omega_0 \left\{ 1 - \left(\frac{G_0}{4\omega_0 C} \right)^2 \right\}. \quad (5)$$

VAN DER POL hat auch die erzwungene Schwingungsgleichung (3) mit einer konstanten Stromamplitude I_1 des erzwingenden Gliedes diskutiert. Wieder unter der im Autodyn gut erfüllten Annahme $\alpha'/\omega_0 \ll 1$ sowie unter Vernachlässigung der Harmonischen von ω_1 führt der Ansatz

$$v = V_a \sin(\omega_0 t + \varphi_a) + V_b \sin(\omega_1 t + \varphi_b),$$

wobei V_a und V_b nur langsam mit der Zeit veränderlich sein sollen, zu folgenden Ergebnissen:

1. Weit entfernt von der Eigenfrequenz ω_0 beeinflusst die erzwingende Frequenz ω_1 die Amplitude der freien Schwingungen V_0 praktisch nicht ($V_b = 0$, $V_a = V_0$).

2. Innerhalb eines gewissen Bereiches um ω_0 herum wird das „freie Schwingungsglied“ völlig unterdrückt. Für die Amplitude $V = V_b$ der „erzwungenen Schwingungen“ gilt hier

$$V^2 \left[z^2 + \alpha'^2 \left(1 - \frac{V^2}{V_0^2} \right)^2 \right] = \frac{1}{C^2} I_1^2 \quad (6a)$$

$$\left[z = \frac{\omega_0^2 - \omega_1^2}{\omega_1} \approx 2(\omega_0 - \omega_1) \right].$$

An den Grenzen dieses Bereiches beträgt die Amplitude

$$V^* = \frac{1}{\sqrt{2}} V_0. \quad (7a)$$

3. Außerhalb des unter 2. genannten Bereiches bilden sich Schwebungen aus. Die „freie“ Schwingungsamplitude V_a kann sich in Gegenwart der „erzwungenen“ V_b nur auf einen Teil ihres vollen Be-

trages entwickeln. Mit wachsender Frequenzdifferenz wird V_b aber sehr rasch kleiner und Fall 1. tritt ein.

Besondere Erwähnung verdient noch die „passive Einstellung“ des Oszillators. Unterhalb des kritischen Punktes ($G_0 = 0$) ist $\alpha' < 0$, und es existieren keine freien Schwingungen mehr. Das System gleicht dann einem normalen Schwingkreis, allerdings mit kleinerer Dämpfung und einer gewissen Nichtlinearität. Die bisher und im folgenden angegebenen Gleichungen lassen sich im allgemeinen auch auf diesen Fall anwenden, wenn man den Leitwert G_0 positiv wählt. Natürlich bestehen bei dieser Einstellung für die Gültigkeit von (6a) keine Frequenzgrenzen.

Synchronisierung des Oszillators

Von den Ergebnissen dieser Theorie interessieren für unsere Zwecke die Ausdrücke (6a) und (7a). Es ist danach bei geeigneter Wahl der Parameter möglich, dem Autodyn unabhängig von allen sonstigen Einflüssen eine Normalfrequenz aufzuzwingen. Der „Synchronisationsbereich“ z^* in Einheiten der Kreisfrequenz, in dem die Kernresonanz erregende Hochfrequenz bedingungslos der Synchronisationsfrequenz folgt, ergibt sich aus (6a) und (7a) zu

$$z^* = \sqrt{\frac{2I_1^2}{V_0^2 C^2} - \frac{G_0^2}{4C^2}} \approx \frac{\sqrt{2} I_1}{V_0 C}. \quad (7b)$$

Er läßt sich also theoretisch mit I_1 beliebig vergrößern. Grenzen für unser Anwendungsgebiet werden sich aus den folgenden Abschnitten ergeben.

Bestimmend für den Einfluß von Impedanzänderungen durch Kernresonanz auf die Hochfrequenz sowie für die Größe des auf das Spinsystem wirkenden HF-Magnetfeldes ist die Spannungsamplitude V des synchronisierten Oszillators. Ihren Wert für $\omega_1 = \omega_0$ ($z = 0$) als Funktion der verschiedenen Parameter zu bestimmen, soll Ziel einer Näherungsrechnung sein. Wir benutzen dazu die dimensionslosen Abkürzungen

$$\begin{aligned} y &= \frac{V^2}{V_0^2} = -\frac{3}{4} \gamma \frac{V^2}{G_0}, \\ x &= \frac{zC}{G_0} \approx \frac{2C(\omega_0 - \omega_1)}{G_0}, \\ E &= \frac{I_1^2}{V_0^2 G_0^2} = -\frac{3}{4} \gamma \frac{I_1^2}{G_0^3} \end{aligned} \quad (8)$$

und schreiben Gl. (6a) in der auch von VAN DER POL benutzten Form

¹⁵ B. VAN DER POL, Proc. Instn Radio Engrs **22**, 1051 [1934].

¹⁶ N. KRYLOFF u. N. BOGOLIUBOFF, Introduction to Non-Linear Mechanics, Princeton University Press, Princeton 1943.

$$x^2 + (1-y)^2 = E/y. \quad (6b)$$

Dieser entspricht für $x=0$ (keine Verstimmung) eine kubische Gleichung

$$u^3 + pu + q = 0$$

mit $u = y - 2/3$, $p = -1/3$ und $q = 2/27 - E$.

Sie führt mit der Näherung $E \gg 4/27$ zu einer reellen Lösung

$$u = \left(E - \frac{2}{27}\right)^{1/3} \approx E^{1/3}.$$

oder

$$y = E^{1/3} + 2/3 \text{ bzw. } V^2 = \sqrt[3]{\left(\frac{I_1}{3/4 \gamma}\right)^2 - \frac{2}{3} \frac{G_0}{\frac{3}{4} \gamma}}. \quad (9a)$$

Aus einer graphischen Lösungsmethode ergibt sich, daß diese Approximation für $|E| > 1$ sehr genau erfüllt ist. Wenn aber E gegen Null strebt ($0 < E < 1$), tendiert y gegen 1. Gl. (9a) muß durch

$$y = k_1 E^{1/3} + 1 \quad (9b)$$

ersetzt werden. Als dritter Fall ist $-1 < E < 0$ von physikalischem Interesse. y strebt hier mit $E^{1/3}$ sehr rasch gegen Null:

$$y = k_2 E^{1/3}. \quad (9c)$$

k_1 und k_2 sind Zahlenfaktoren, welche die Steigung der Funktion im jeweiligen Punkt bestimmen.

2. Der Einfluß von kernmagnetischer Resonanzabsorption

Absorptionssignal

In der Spule L des Schwingkreises möge sich die zu untersuchende Probe befinden, deren kernparamagnetisches Verhalten in üblicher Weise durch eine komplexe Suszeptibilität $\chi = \chi' - j\chi''$ beschrieben werden soll. Beim Resonanzdurchgang ändern sich die Induktivität um einen Betrag ΔL (Dispersion) und der Paralleleitwert G_0 um einen Betrag ΔG_0 (Absorption):

$$\Delta L = 4\pi \zeta \chi' L, \quad (10a)$$

$$\Delta G_0 = 4\pi \zeta \chi'' \omega C \quad (10b)$$

(ζ Füllfaktor). Für den Stabilisationsprozeß benötigen wir nur die Absorption. Störende Einflüsse der Dispersion werden später diskutiert.

Bei Anwendung der Modulationsmethode bewirkt die Leitwärtsänderung (10b) eine Amplitudenmodulation der am Kreis liegenden Spannung. Diese er-

hält somit die Form

$$v = V \left\{ 1 + A \frac{\Delta V}{V} \cos(\omega_m t + \Phi) \right\} \cos(\omega_1 t + \varphi), \quad (11)$$

wobei bedeuten: ω_m Modulationsfrequenz, A Faktor in der Größenordnung 1 und Φ Phasenverschiebung, welche die Modulation im System erleidet. Ziel der Untersuchung ist die Bestimmung von $\Delta V/V$ für den synchronisierten Oszillator.

Unser System soll dafür durch einen äquivalenten Kreis ersetzt werden, für den formal wie beim passiven Schwingkreis gilt

$$\Delta V/V = -\Delta G/G. \quad (12)$$

Allerdings muß an die Stelle des Paralleleitwertes $G = 1/R$ ein Äquivalentleitwert G_g treten, der zusätzlich die linearen und nichtlinearen Einflüsse des Röhrensystems enthält. G_g wird als der äquivalente Leitwert definiert, der bei Reaktionen des Systems auf kleine Leitwärtsänderungen wirksam ist.

Berechnung von G_g

Zu seiner Bestimmung untersuchen wir den Einfluß von kleinen Änderungen ΔG_0 auf V in (6a) bzw. zur Vereinfachung auf y in (6b). Zunächst folgt aus (12) und (8) rein formal

$$\frac{1}{G_g} = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dG_0} = -\frac{1}{2G_0} - \frac{1}{2y} \frac{dy}{dG_0}.$$

Der Fall des normalen Autodyns ($y=1$) kann daraus unmittelbar zu

$$G_g^A = -2G_0 = 2\left(\alpha - \frac{1}{R}\right) \quad (13)$$

abgelesen werden. Dieses Ergebnis, das auch WATKINS¹⁷ sowie BRUIN und SCHIMMEL¹⁸ angegeben haben, erhält man natürlich einfacher, direkt aus (4). Wir wollen uns dem allgemeinen Fall $y \neq 1$ zuwenden und dazu (6b) differenzieren

$$\frac{dy}{dG_0} = \frac{1}{G_0} \frac{2x^2 y - 3E}{(3y-1)(y-1) + x^2}.$$

Nach einigen Umrechnungen erhält man schließlich

$$G_g = G_0 - 3yG_0 - \frac{x^2 G_0}{y-1}. \quad (14)$$

Diese Beziehung charakterisiert allgemeingültig das Verhalten synchronisierter Oszillatoren gegenüber Leitwärtsänderungen.

¹⁷ G. D. WATKINS, Thesis (unveröffentlicht), Harvard 1952.

¹⁸ F. BRUIN u. F. M. SCHIMMEL, Physica **21**, 867 [1955].

Besondere Aufmerksamkeit verdient der Spezialfall $\omega_1 = \omega_0$ ($x = 0$), für den wir unsere im vorigen Abschnitt abgeleiteten Näherungslösungen (9) für y benutzen dürfen. Danach setzt sich der Äquivalentleitwert in (14) aus einem „externen“ Anteil

$$G_e = (\frac{3}{4} \gamma I_1^2)^{1/2}, \quad (E^{1/2} = -G_e/G_0)$$

und einem „internen“ Anteil mit G_0 zusammen. Im einzelnen gilt entsprechend (9 a), (9 b) und (9 c)

$$|E| > 1, G_0 \leq 0 \quad (\text{Synchronisierte Autodyn- und modifizierte } Q\text{-Metermethode})$$

$$G_e > G_0 \quad G_g = 3 G_e - G_0, \quad (15 a)$$

$$0 < E \leq 1, G_0 < 0 \quad (\text{Schwache Synchronisation, Autodyn- und modifizierte } Q\text{-Metermethode als Grenzfall})$$

$$G_e \leq -G_0 \quad G_g = 3 k_1 G_e - 2 G_0 \quad (15 b)$$

$$1 \leq E < 0, G_0 > 0 \quad (\text{Modifizierte } Q\text{-Metermethode})$$

$$G_e \leq G_0 \quad G_g = 3 k_2 G_e + G_0. \quad (15 c)$$

Neben diesen Ergebnissen stellt sich eine wichtige Frage in der Abhängigkeit des Äquivalentleitwertes von einer möglichen Verstimmung x . Die graphische Untersuchung von (14) zeigt, daß geringfügige Verstimmungen, solange sie kleiner sind als ungefähr der halbe Synchronisationsbereich, G_g praktisch nicht beeinflussen. Auf eine andere wesentliche Folge von Verstimmungen wird im 5. Abschnitt noch eingegangen.

Bedeutung der Ergebnisse

Bei der Verwendung einer synchronisierten Autodyn- und modifizierte Q -Metermethode für den Empfang von kernmagnetischer Resonanz kann mit einem äquivalenten Gütefaktor

$$Q_g = \omega C / G_g$$

des Systems gerechnet und Q_g nach (15) bestimmt werden. Das heißt, wir können wie bei anderen Verfahren aus (10 b) und (12) den Grad der Modulation durch Kernabsorption ermitteln zu

$$\Delta V / V = -4 \pi \zeta \chi'' Q_g. \quad (16)$$

Wenn der Arbeitspunkt des Oszillators in die Nähe von $G_0 = 0$ gelegt und die Synchronisation nicht allzu schwach gewählt wird, sind die Voraussetzungen von (15 a) experimentell gut erfüllt. Da $G_e \gg G_0$, ist die Stärke des Signals praktisch allein durch G_e bestimmt. Um eine gute Empfindlichkeit zu erzielen, muß I_1 also möglichst klein sein, andererseits wegen

eines ausreichenden Synchronisationsbereiches nach (7 b) aber nicht zu klein. Man sieht ferner, daß die Unterscheidung nach synchronisiertem Autodyn und modifiziertem Q -Meter für das Verhalten gegenüber Kernresonanz nicht gerechtfertigt ist. Der Punkt $G_0 = 0$ stellt keinen Grenzfall dar. Vielmehr gelten allein die unter (15) angeführten Grenzen.

Vermindert man E , so geht (15 a) stetig in (15 b) über, und man nähert sich dem Grenzfall des normalen Autodyn-Oszillators $G_g = -2 G_0$. Das ist theoretisch die höchste erreichbare Empfindlichkeit.

Mit wachsendem positivem G_0 und nicht zu großem I_1 wird (15 c) gültig. G_g wächst dann schnell und erreicht wegen des kleinen α die Größenordnung des Leitwertes des passiven Kreises. Zusammenfassend erwartet man die besten Ergebnisse, wenn man in der Nähe von $G_0 = 0$ arbeitet und I_1 so klein wählt, wie es der erforderliche Synchronisationsbereich gerade noch zuläßt. Der 4. Abschnitt enthält in Abb. 6 Zahlenbeispiele von (15 a) und (15 c), die mit experimentell gewonnenen Kurven verglichen werden.

Der Vollständigkeit halber muß noch erwähnt werden — WATKINS hat darauf hingewiesen¹⁷ —, daß das äquivalente Q eines Autodyns auch durch die Größe der Modulationsfrequenz beeinflusst wird. Entsprechende Verhältnisse liegen hier vor.

Bei der Beurteilung des Verfahrens durch Vergleich mit anderen Methoden genügt es, die Q_g -Werte in (16) zu vergleichen. In einem passiven Kreis ist die Empfindlichkeit durch die Kreisgüte Q begrenzt, die gewöhnlich in der Größenordnung 100 bis 150 liegt. Die normale Autodyn- und modifizierte Q -Metermethode besitzt dagegen nach (13) ein sehr hohes Q (weit über 1000) und damit, weil auch der Rausch sehr klein ist, eine extrem hohe Empfindlichkeit. Störanfälligkeit und eine schwierige Frequenzstabilisierung müssen dem gegenüber als Nachteile hingenommen werden. Der synchronisierte Autodyndetektor erreicht unter stabilen Verhältnissen Q -Werte von einigen Hundert. Er besitzt den Vorteil einer guten Empfindlichkeit bei stabiler Frequenz und unkompliziertem Aufbau. Man wird immer die Methode auswählen, die dem jeweiligen Bedarf am besten angepaßt ist. Für die Magnetfeldstabilisierung erscheint uns die synchronisierte Autodyn- und modifizierte Q -Metermethode besonders günstig.

Signal-zu-Rausch-Verhältnis

Die Empfindlichkeit eines Meßempfängers, wie ihn unsere Nachweisapparatur für magnetische Kern-

resonanz darstellt, ist durch das „Signal-zu-Rausch-Verhältnis“ gegeben, welches als das Verhältnis der Signalleistung zur mittleren Rauschleistung definiert wird. Als Rauschquellen kommen in unserem Falle im wesentlichen das Widerstandsrauschen am Empfänger- und der Generatorrausch in Betracht.

Um das Rauschverhalten eines Oszillators zu studieren, kann man ihn durch einen äquivalenten passiven Schwingkreis mit nachfolgendem linearen Verstärker ersetzen und normale Netzwerktheorie anwenden, wie es WATKINS¹⁷ durchgeführt hat. Diese Betrachtungsweise liefert aber nur eine minimale Rauschzahl, da sie die unseres Erachtens wesentliche Nichtlinearität nicht einführt. Es erscheint gerechtfertigter, den Oszillator im ganzen als Resonanzkreis anzusehen – ähnlich wie GARSTENS¹⁹ es tat – und für jede Rauschkomponente einen (3) entsprechenden Ansatz zu machen.

Zur Berechnung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses unseres Apparates mit dem synchronisierten Autodyndetektor sollen folgende Annahmen vorausgesetzt werden: das System werde durch einen äquivalenten Kreis mit der Parallelkonduktanz G_g ersetzt, welche die nichtlinearen Effekte einschließt; die Bandbreite Δf des Systems sei allein durch den abgestimmten NF-Verstärker bzw. durch den Ausgang der phasenempfindlichen Stufe (vgl. Abb. 7) bestimmt; G_g sei über die (sehr kleine) Rauschbandbreite Δf konstant.

Dann läßt sich das mittlere Quadrat der am Äquivalentwiderstand $1/G_g$ auftretenden Rauschspannung angeben zu

$$\overline{AV_R^2} = 4 k T \frac{\Delta f}{G_g} + \frac{\overline{AI_1^2}}{G_g^2},$$

worin das erste Glied das thermische Rauschen, das zweite das Generatorrauschen bedeuten (k BOLZMANN-Konstante, T absolute Temperatur). Zur Abschätzung der Größenordnung von $\overline{AI_1^2}$ benutzen wir wie SOUTIF und GABILLARD⁵ die Formel von NYQUIST

$$\overline{AI_1^2} = 2 e I_1 \Delta f$$

und erhalten

$$\overline{AV_R^2} = \frac{2 \Delta f}{G_g} \left(2 k T + \frac{e I_1}{G_g} \right). \quad (17)$$

Für das Signal-zu-Rausch-Verhältnis unseres mit dem Modulationsverfahren arbeitenden Apparates folgt damit, wenn man die Signalspannung aus (16)

entnimmt

$$Q = \frac{\overline{AV^2}}{4 \overline{AV_R^2}} \cdot \frac{1}{F} = \frac{2 \pi^2 \zeta^2 \chi'^2}{2 k T + (e I_1 / G_g)} \frac{\omega^2 C^2 I_1^2}{F \Delta f G_g^3} \quad (18 a)$$

(F Rauschzahl des Empfängers ohne Oszillator). Legt man die meist gegebenen experimentellen Bedingungen zugrunde, so läßt sich G_g nach (15 a) durch G_e ersetzen, wenn $G_0 \ll G_e$ ist. Damit ergibt sich die Näherung

$$Q = \frac{2 \pi^2 \zeta^2 \chi'^2}{2 k T + \frac{1}{2} e \sqrt[3]{I_1 / \frac{3}{4} \gamma}} \frac{\omega^2 C^2}{F \Delta f} \frac{1}{\frac{81}{4} \gamma}. \quad (18 b)$$

Die im dritten Abschnitt gefundenen Ergebnisse stimmen im wesentlichen mit den experimentellen Untersuchungen überein, wie das Folgende zeigen soll.

3. Messungen am Oszillator

Für eine Reihe von Einstellungen des Oszillators und damit von α und γ und für verschiedene Synchronisationsstärken I_1 wurden die Resonanzkurven gemessen. Zwei dieser Kurvenscharen sind hier dargestellt. In Abb. 4 wurde eine feste Einstellung oberhalb des kritischen Punktes gewählt ($G_0 < 0$), in

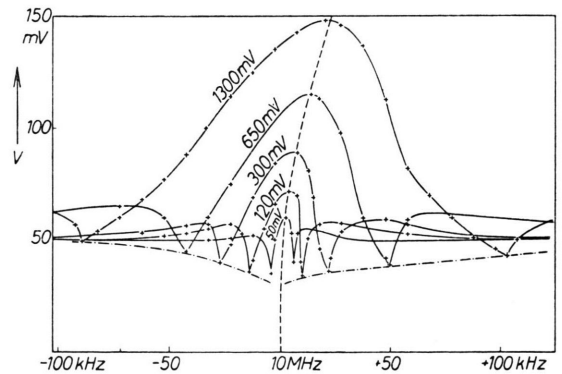


Abb. 4. Spannungsamplitude am Kreis als Funktion der Frequenzverstimmung; Parameter: Synchronisationsspannung ($\sim I_1$); $G_0 < 0$.

Abb. 5 eine, die gerade eben unterhalb ($G_0 > 0$) liegt, also im Bereich des modifizierten Q -Meters. Bei einer Kurve der zweiten Gruppe, die einer ganz kleinen Einstellungsänderung entspricht, sieht man besonders deutlich den kontinuierlichen Übergang beider Einstellungen, wie er vorausgesagt wurde.

Die experimentellen Q_g -Werte in Abb. 6 wurden zum qualitativen Vergleich aus der Bandbreite be-

¹⁹ M. A. GARSTENS, J. Appl. Phys. **28**, 352 [1956].

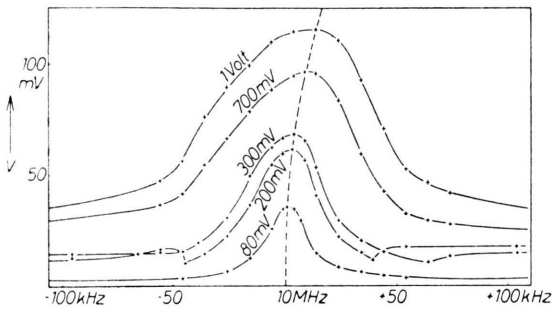


Abb. 5. Spannungsamplitude am Kreis als Funktion der Frequenzverstimmung; Parameter: Synchronisationsspannung $G_0 > 0$.

rechnet und als Funktion der Synchronisationsstärke aufgetragen. Die theoretischen Q_g wurden unter Vernachlässigung von G_0 aus (15) entnommen. Die Kurven I, II und III gehören zu Einstellungen $G_0 < 0$, IV bis VII zu $G_0 > 0$. Die gute Übereinstimmung von II mit den experimentellen Verhältnissen im ganzen Bereich beweist, daß G_k wirklich praktisch allein durch den nichtlinearen Anteil bestimmt ist. V gibt dagegen nur für genügend große I_1 den richtigen Sachverhalt. Für kleinere Synchronisation darf das Glied mit G_0 in (15 c) nicht mehr vernachlässigt werden. Da mit der Oszillatoreinstellung nicht

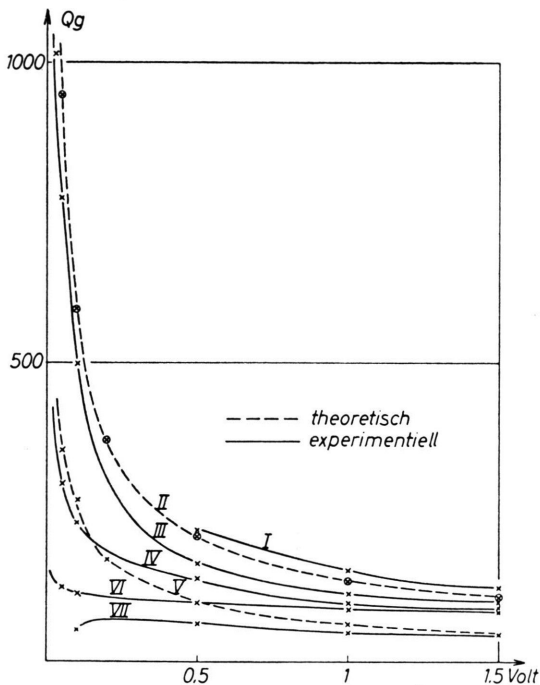


Abb. 6. Q_g als Funktion der Synchronisationsspannung; Parameter: Oszillatoreinstellung.

nur G_0 , sondern auch γ verändert wird, decken sich die einzelnen Kurven auch für starke Synchronisation nicht. Das steht in Übereinstimmung mit Messungen von γ nach (2) und Abb. 2. Danach wächst γ mit steigenden positiven G_0 -Werten.

Als Folgerung der Theorie und dieser Messungen erwartet man eine hohe Empfindlichkeit für den Kernabsorptionsnachweis, solange man nahe dem kritischen Punkt arbeitet und schwache Synchronisation benutzt. Dabei spielt es nur eine untergeordnete Rolle (durch den Einfluß von γ), ob G_0 schwach positiv oder negativ ist. Die Empfindlichkeit des gewöhnlichen Autodynetektors bleibt schon deshalb unerreicht, weil sich zugleich mit I_1 der Synchronisationsbereich verringert. Was den Rausch anbetrifft, so beobachtet man in Übereinstimmung mit (18 b) ein ungünstigeres Signal-zu-Rausch-Verhältnis, je mehr als den Oszillator in Richtung des modifizierten Q -Meters verstellt, also zu steigenden γ -Werten übergeht.

In den Resonanzkurven der Abb. 4 und 5 erscheint eine relativ starke Frequenzabhängigkeit des Maximums von der Synchronisation. Andererseits existiert diese Verschiebung nicht mehr wie beim normalen Oszillator als Funktion der Einstellung G_0 . Eine Erklärung für dieses Verhalten erhielte man, wenn an Stelle von G_0 in der Korrektur (5) wiederum G_k tritt. Das Vorzeichen in (5), das schon für unsere Autodynschaltung nicht zutrifft, müßte allerdings ebenfalls geändert werden. Auch auf gewisse Unsymmetrien der Kurven muß in diesem Zusammenhang hingewiesen werden. Da Verstimmungen sich, wie später gezeigt wird, ungünstig auf unsere Anwendungen auswirken, sollte der Arbeitspunkt sorgfältig ausgewählt und I_1 dann nicht mehr verändert werden. Verstimmt man den Oszillator, so beobachtet man — abgesehen von dem später diskutierten Mischeffekt zwischen Absorption und Dispersion — eine innerhalb des Synchronisationsbereiches ungefähr gleichbleibende Signalstärke, aber ein starkes Anwachsen des Rausches.

Die in den Abschnitten 3 und 4 gewonnenen Aussagen stehen in Übereinstimmung mit dem Verhalten des synchronisierten Autodyns als Element eines Kernresonanzspektrometers. Eine weitere Erhöhung der Empfindlichkeit könnte erreicht werden, wenn man Schaltung und Röhren besonders daraufhin aussucht, die Nichtlinearität und damit die Konstante γ zu verkleinern.

4. Die Stabilisierung und Messung von Magnetfeldern

Regel- und Meßanordnung

Synchronisierte Autodyndetektoren nach dem Prinzip der Abb. 1 sind bei uns bereits seit einiger Zeit Bestandteil von Stabilisier- und Meßapparaturen für Magnete, die mit H^1 - und F^{19} -Resonanzen von 4 bis 22 MHz arbeiten. Wie Abb. 7 zeigt, dient eine geschlossene Regelschleife zur Feinstabilisierung eines Magnetfeldes,

eine Normalfrequenz mit einer relativen Stabilität von 10^{-7} , die noch mit höherkonstanten, drahtlos empfangenen Frequenzen überwacht werden kann. Ernster wirken sich mögliche Verschiebungen des Absorptionsmaximums aus.

Verstimmungen des synchronisierten Oszillators

Man muß nämlich beachten, daß eine Verstimmung $\delta \equiv (\omega_1 - \omega_0)/\omega_0$ des Oszillators gegenüber der Synchronisierungsfrequenz auch die Phase der

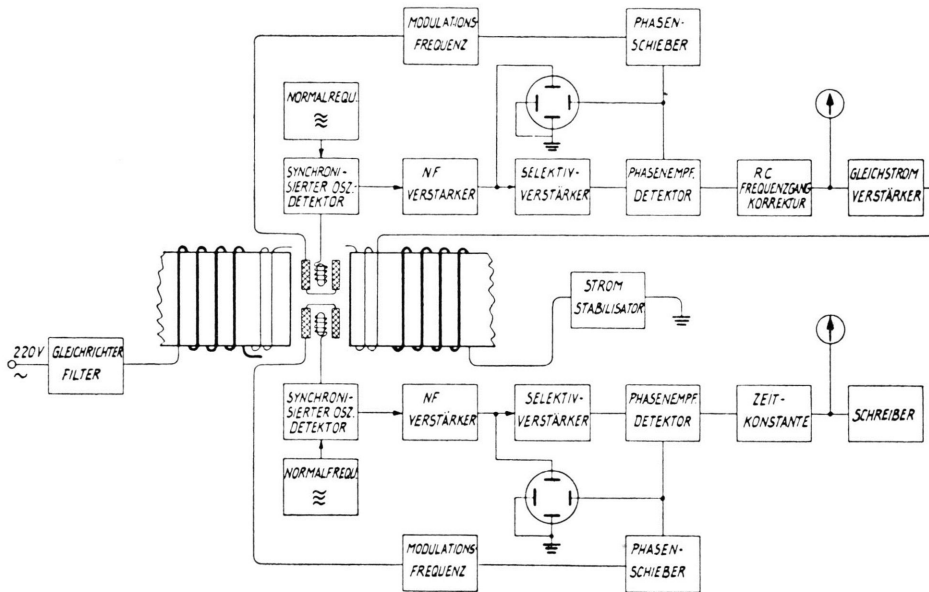


Abb. 7. Blockschaltbild der gesamten Regel- und Meßeinrichtung.

dessen Erregerstrom direkt aus dem Netz entnommen und elektronisch vorstabilisiert wird. Ein zweiter ähnlich aufgebauter offener Kreis mißt und registriert gleichzeitig die resultierende Endstabilität des Feldes. Auf Einzelheiten oder Besonderheiten der Gesamtschaltung soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Es werde eine größtmögliche Schleifenverstärkung und eine günstige Wahl der Übertragungseigenschaften vorausgesetzt, um die Einflüsse des eigentlichen Empfängers zu untersuchen. Dieser schwingt nach den vorgegangenen Ausführungen auf der Frequenz ω_1 des Normalfrequenzgenerators. Der Arbeitspunkt im ungestörten Zustande liegt in der Spitze der Absorptionskurve, so daß der Empfänger keine niederfrequente Ausgangsspannung abgibt [bei dem Modulationsverfahren (11) entspricht das Signal der Ableitung der Resonanzlinie]. Ändert sich die Präzessionsfrequenz ω_p nach (1) infolge von Magnetfeldschwankungen, so entsteht ein der Differenz $\omega_p - \omega_1$ annähernd proportionales Signal, das am Ausgang des Apparates schließlich einen Regelstrom liefert, der über eine Hilfswicklung das Magnetfeld wieder korrigiert. Das heißt, die resultierende Stabilität kann von der Empfängerseite her nur über die Generatorfrequenz oder eine Verzerrung der Absorptionskurve beeinflußt werden. ω_1 jedoch ist

am Kreis liegenden Spannung V dreht. Neben der Spannungskomponente V_G , die im Ersatzbild mit dem durch den Paralleleitwert fließenden Strom in Phase ist, tritt dann eine schwache dazu in Quadratur befindliche Komponente V_L auf:

$$V = V_G + jV_L.$$

Der Detektor empfängt somit ein Signal

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_G \cdot \Delta V_G + V_L \cdot \Delta V_L}{V_G^2 + V_L^2}, \quad (19)$$

worin ΔV_G und ΔV_L die durch Dispersion und Absorption, (10 a) und (10 b), erzeugten Spannungsänderungen bedeuten. Für kleine Verstimmungen möge unser System durch einen äquivalenten Kreis mit der Impedanz

$$Z = \omega L Q_g [1 + j Q_g^2 (1 - \omega^2 LC)] \approx \omega L Q_g [1 - j 2 Q_g \delta] \quad (20)$$

ersetzt werden. Das heißt, wir wollen unseren im 3. Abschnitt angegebenen Äquivalentleitwert G_g be-

nutzen, aber Änderungen des Imaginärteiles gegenüber einem normalen Schwingkreis für kleine δ außer Acht lassen. Die Untersuchung von (20) auf kleine Variationen ΔL und ΔG_0 führt mit (10 a) und (10 b) — eingesetzt in (19) — schließlich zu

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{4\pi \epsilon Q_g}{1+4Q_g^2\delta^2} \{2Q_g\delta\chi' - \chi''\}. \quad (21)$$

(21) geht für $\delta=0$ in die bekannte Form (16) über. Übrigens arbeitet auch ein gewöhnlicher Autodyndetektor meist mit einer schwachen Verstimmung δ und liefert keine ganz reine Absorptionskurve.

Im Stabilisierungsprozeß erhalten Verzerrungen dann eine wesentliche Bedeutung, wenn sie mit einer Verschiebung der Resonanzspitze verbunden sind. Dazu soll (21) auf seine Extrema in Abhängigkeit von der Frequenz untersucht werden. Die Funktionen $\chi'(\omega)$ und $\chi''(\omega)$ können unter den gegebenen Bedingungen aus den Lösungen der Blochschen Gleichungen für langsamen Resonanzdurchgang entnommen werden

$$\chi' = \frac{1}{2} \frac{\chi_0 \omega_p T_2^2 (\omega_p - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_p - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \quad (22)$$

$$\chi'' = -\frac{1}{2} \frac{\chi_0 \omega_p T_2}{1 + T_2^2 (\omega_p - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}.$$

Es bedeuten $\omega_p = \gamma H_0$ Präzessionsfrequenz, χ_0 statische Suszeptibilität, T_1 und T_2 longitudinale und transversale Relaxationszeit, H_1 halbe Amplitude des HF-Feldes. Das Minimum von (21) liegt für $\delta=0$ bei $\omega_p - \omega = 0$. Es verschiebt sich für $\delta \neq 0$ um einen Betrag $\delta\omega$, der sich aus einer Diskussion der Ableitungen von $\Delta V/V$ ergibt. Man erhält daraus

$$\delta\omega = \frac{1}{2Q_g\delta T_2} \{1 \pm \sqrt{1+4sQ_g^2\delta^2}\} \quad (23a)$$

($s = 1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ Sättigungsfaktor). Für die gesuchte Verschiebung des Minimums gilt das Minuszeichen. Der Ausdruck gibt mit Pluszeichen die Lage eines Maximums an, das für kleine Verstimmungen wenig ausgeprägt und sehr weit entfernt ist. Für $4sQ_g^2\delta^2 \ll 1$ stellt

$$|\delta\omega| = \frac{sQ_g\delta}{T_2} \quad (23b)$$

eine gute Näherung dar.

Schlußfolgerung

Die Arbeitspunktverschiebung durch Verstimmung bei der Stabilisierung mit Kernresonanz führt zu

zwei Einschränkungen: 1. Bei der Steuerung des Magnetfeldes, auch einer periodischen, mit Normalfrequenz über größere Frequenzbereiche innerhalb der Synchronisationsgrenzen ist der Zusammenhang von ω_1 und H_0 nicht linear. Man muß, wenn man ω_0 nicht ebenfalls ändert, eine Korrektur (23) anbringen. 2. Bei festeingestellter Normalfrequenz können Selbstverstimmungen des Oszillators die resultierende Stabilität beeinträchtigen. Ein Zahlenbeispiel soll das erläutern, in welchem Werte gewählt wurden, die unseren Bedingungen etwa entsprechen:

$$\begin{aligned} \delta &= 10^{-4} \text{ (vgl. Einführung)}, & \omega &\approx 6,28 \cdot 10^7, \\ Q_g &= 300, & s &\approx 1, \\ T_2 &= 6 \cdot 10^{-4} \text{ sec}, & \text{dann } \frac{\delta\omega}{\omega} &= 8 \cdot 10^{-7}. \end{aligned}$$

Daraus ersieht man, wie der über längere Zeit erstrebten Stabilität durch solche Verstimmungen Grenzen gesetzt werden können. Man muß also streng darauf achten, auf nicht zu hohe Empfindlichkeit einzustellen (Q_g), sowie zur Erzielung einer langen effektiven Relaxationszeit T_2 in sehr homogenen Feldbereichen zu arbeiten. Auch müssen Selbstverstimmungen durch günstigen Aufbau des Oszillators möglichst klein gehalten werden. Ein für die Stabilisierung dieserart ungünstiger Einfluß von Verstimmungen besteht übrigens bei allen Empfangsmethoden.

Alles in allem jedoch besitzt die synchronisierte Autodynmethod für unser Anwendungsgebiet viele Vorteile. Besonders überdeckt der Oszillator einen weiten Frequenzbereich. Nur wenige Einstellungen sind erforderlich, von einem zu einem anderen stabilisierten Magnetfeldwert überzugehen. Zum Aufsuchen von Resonanzen erweist es sich als vorteilhaft, ohne Mehrarbeit vom unsynchronisierten Autodyn auf den synchronisierten Betrieb überzugehen. Bei geeigneter Einstellung kann wie beim passiven Kreis, aber einfacher und mit höherer Empfindlichkeit, reine Absorption gemessen werden.

Mit der Anordnung von Abb. 7, wobei die Stabilisierung mit Protonenresonanz, die Messung mit Fluorresonanz erfolgte, wurden über längere Zeiträume relative Magnetfeldstabilitäten von besser als 10^{-6} registriert. An gewissen Verbesserungen wird noch gearbeitet.

Herrn Prof. Dr. J. MATTAUCH möchten wir für sein freundliches Interesse an unseren Arbeiten und seine großzügige Förderung danken.