

Untersuchungen zur Protonenpolarisation durch Overhauser-Effekt und zur paramagnetischen Relaxation in $(SO_3)_2NO^-$ -Lösungen

Von W. MÜLLER-WARMUTH

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforschg. 15 a, 927—939 [1960]; eingegangen am 14. Juli 1960)

Die dynamische Polarisation von Protonen in Kaliumnitrosodisulfonatlösungen wird für alle möglichen Elektronenresonanzanregungen als Funktion des Magnetfeldes berechnet und gemessen. Ein empfindliches magnetisches Doppelresonanzspektrometer gestattet die genaue Messung des Vergrößerungsfaktors der Kernresonanzsignale zwischen 5 und 21 Oersted. Er liegt, wie im einzelnen gezeigt wird, bei der benutzten paramagnetischen Ionenkonzentration zwischen etwa +200 und -200, je nachdem, welchen der möglichen sechs elektronischen Hyperfeinstrukturübergänge man sättigt. Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit einem Spin-Gitter-Relaxationsmechanismus, bei dem die Elektronenpolarisationen an ein zeitlich sehr schnell und unregelmäßig variierendes Magnetfeld des „Gitters“ gekoppelt sind. Die theoretischen und experimentellen Methoden werden im einzelnen beschrieben sowie die Linienform und das Sättigungsverhalten der Elektronenresonanz und die Arbeitsweise als MASER studiert.

Die Anwendung des OVERHAUSER-Effektes¹ auf Lösungen mit paramagnetischen Ionen ermöglicht nach einem Vorschlag von ABRAGAM² bei Sättigung von Elektronenresonanzen unter Umständen eine beträchtliche Erhöhung der magnetischen Kernpolarisation. Experimentelle Ergebnisse über dieses Prinzip der „dynamischen Polarisation“ wurden inzwischen für Lösungen mit freien Radikalen^{3—6} und für Mn^{++} -Lösungen⁷ mitgeteilt. Für die Anwendungen, z. B. als „MASER“ oder für die genaue Ausmessung des magnetischen Erdfeldes^{3, 6} haben sich schwache wässrige Lösungen von Kaliumnitrosodisulfonat, $K_2(SO_3)_2NO$ bisher am geeignetsten erwiesen. Das relativ stabile freie Radikalion $(SO_3)_2NO^-$ besitzt durch Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem magnetischen Moment des Stickstoffkerns eine auch in schwachen Magnetfeldern gut aufgelöste Hyperfeinstruktur⁸. Durch Wechselwirkung der Kernspins des Lösungsmittels mit den Elektronenpolarisationen des Ions lassen sich erheblich vergrößerte magnetische Kernresonanzsignale beobachten, wenn man gleichzeitig elektronische Spinsresonanz-Übergangsfrequenzen einstrahlt. ABRAGAM und Mitarbeiter^{3, 5, 6} haben für den Grenzfall einer ZEEMAN-Hyperfeinstrukturaufspaltung bei Sättigung eines Über-

ganges $\Delta F=1$, $\Delta m=\pm 1$ einen Vergrößerungsfaktor von etwa 800 beobachtet, im PASCHEN-BACK-Aufspaltungsbereich bei Sättigung der Übergänge $\Delta m_s=1$, $\Delta m_l=0$ einen solchen von etwa 100. Wir haben in einer Notiz über vorläufige Ergebnisse von Messungen der Protonenresonanz im magnetischen Übergangsbereich⁹ und auf einer Physikertagung über Untersuchungen zur paramagnetischen Relaxation dieses Ions berichtet¹⁰.

Die vorliegende Arbeit enthält eine systematische Studie über die zu erwartende und mittels magnetischer Kernresonanzmethoden gemessene Protonenpolarisation, wenn man gleichzeitig irgendeinen der acht möglichen (π)-Dipolübergänge des Radikalions anregt. Die Problemstellung ist eng verknüpft mit der paramagnetischen Relaxation des Ions, mit der Frage nach den Energieaustauschprozessen zwischen dem Elektronenspinsystem und dem „Gitter“, damit sich bei gegebenem Magnetfeld und gegebener Temperatur eine Gleichgewichtsverteilung der Spins auf die einzelnen Energieniveaus einstellt. Diese Relaxation wird auch wirksam, wenn man stationär eine der Übergangsfrequenzen einstrahlt und sich dadurch eine neue Verteilung ergibt. Die Messungen erstrecken sich auf das Gebiet „mittlerer“ Magnet-

¹ A. W. OVERHAUSER, Phys. Rev. **92**, 411 [1953].

² A. ABRAGAM, Phys. Rev. **98**, 1729 [1955].

³ A. ABRAGAM, J. COMBRISSEON U. J. SOLOMON, C. R. Acad. Sci., Paris **245**, 157 [1957].

⁴ L. H. BENNET U. H. C. TORREY, Phys. Rev. **108**, 499 [1957].

⁵ A. LANDESMAN, C. R. Acad. Sci., Paris **246**, 1538 [1958].

⁶ E. ALLAIS, C. R. Acad. Sci., Paris **246**, 2123 [1958].

⁷ R. S. CODRINGTON U. N. BLOEMBERGEN, J. Chem. Phys. **29**, 600 [1958].

⁸ J. TOWNSEND, S. I. WEISSMAN U. G. E. PAKE, Phys. Rev. **89**, 606 [1952].

⁹ W. MÜLLER-WARMUTH U. P. PARikh, Z. Naturforschg. **15 a**, 86 [1960].

¹⁰ W. MÜLLER-WARMUTH, Physikal. Verhandl. **11**, 87 [1960].



felder, in denen Hyperfein- und ZEEMAN-Aufspaltung etwa von gleicher Größenordnung sind, hier auf Felder zwischen etwa 5 und 20 Oersted. In diesem Bereich sind die Verhältnisse besonders interessant, weil alle bei der ZEEMAN- und bei der PASCHEN-BACK-Aufspaltung der Hyperfeinstruktur erlaubten Übergänge von Einfluß sein können. Zudem bieten solche schwächeren Magnetfelder experimentelle Vorteile, wie die einfacheren Möglichkeiten, hohe Auflösung zu erzielen und die erforderlichen Hochfrequenzleistungen zur Sättigung der Elektronenresonanzen zu erzeugen, und sie verursachen wesentlich geringere Kosten. Die Arbeit enthält zum ersten Male eine Beschreibung der experimentellen Technik für empfindliche Doppelresonanzuntersuchungen in Flüssigkeiten.

1. Prinzip der dynamischen Polarisation

Im Magnetfelde $H_z = H_0$ befindet sich eine Flüssigkeitsprobe, die N Elektronenspins (Spinquantenzahl S , gyromagnetisches Verhältnis γ_s) und n Kernspins (I , γ_I) enthält. Wenn $\mathfrak{S}(S_x, S_y, S_z)$ und $\mathfrak{J}(I_x, I_y, I_z)$ die zugehörigen Spin-Operatoren und m_s und m_I die magnetischen Quantenzahlen bedeuten, dann lassen sich definieren

die magnetische Kernpolarisation

$$P \equiv \frac{1}{I} \sum_m (m_I | I_z | m_I) \frac{n_m}{n} \quad (1)$$

und die magnetische Elektronenpolarisation

$$II \equiv -\frac{1}{S} \sum_m (m_s | S_z | m_s) \frac{N_m}{N}.$$

Die Summation erstreckt sich über alle vorhandenen Energieniveaus (Besetzungszahlen n_m bzw. N_m), zu denen m_I bzw. m_S gehören. Wenn die Eigenwerte von I_z und S_z bekannt sind, lassen sich die Matrixelemente in (1) sofort angeben. Für ungekoppelte Spins im Magnetfeld sind diese m_I und m_s , und es ergibt sich im thermischen Gleichgewicht wegen

$$\begin{aligned} n_m^0 &= \frac{n}{2I+1} e^{-E_m/kT} = \frac{n}{2I+1} \exp \frac{\gamma_I \hbar m_I H_0}{kT}, \\ N_m^0 &= \frac{N}{2S+1} e^{-E_m/kT} = \frac{N}{2S+1} \exp \frac{\gamma_s \hbar m_s H_0}{kT} \end{aligned} \quad (2)$$

* Bei dieser Definition sind P und II bei „positiver Spintemperatur“ positiv. Sie können negativ werden, wenn bei gestörtem Gleichgewicht energetisch höhere Zustände dichter besetzt sind als tiefere. Hier und im folgenden sind γ_I und γ_s gewöhnlich positiv, nämlich

$$\gamma_I = \mu_I/I \hbar \quad \text{und} \quad \gamma_s = |\mu_s|/S \hbar.$$

in Übereinstimmung mit dem CURIESchen Gesetz für $kT \gg \gamma \hbar H_0$

$$P_0 = \frac{I+1}{3} \frac{\gamma_I \hbar H_0}{kT}, \quad II_0 = \frac{S+1}{3} \frac{\gamma_s \hbar H_0}{kT}. \quad (3)$$

Wenn zwischen den Kernspins und den Elektronenspins eine Wechselwirkung besteht, derart, daß ein „Umkappen“ von Kernspins durch Relaxation an das gleichzeitige Umkappen von Elektronenspins gekoppelt ist, dann schreibt sich mit der Definition (1) die zuerst von OVERHAUSER für Metalle¹ und später von ABRAGAM² und SOLOMON¹¹ verallgemeinerte Beziehung zwischen Kernpolarisation und Elektronenpolarisation, auf beliebige I und S übertragen

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{T_1} \left\{ P - P_0 - \varrho f \frac{I+1}{S+1} (II - II_0) \right\}. \quad (4)$$

Der Faktor ϱ hängt von der Art der Wechselwirkung zwischen den Spins ab. Wenn die Korrelationszeit der Wechselwirkung klein gegenüber allen auftretenden inversen Übergangsfrequenzen ist („weißes Korrelationsspektrum“) — das ist bei Flüssigkeiten meist gut erfüllt —, hat ϱ für rein skalare Kopplung den Wert -1 , für reine Dipol-Dipol-Kopplung den Wert $+1$. f kennzeichnet, welchen Anteil die Wechselwirkung mit den Elektronenspins an der gesamten Spin-Gitter-Relaxation der Atomkerne hat, also einen Faktor $0 \leq f \leq 1$, der auch ein mögliches Umkappen von Kernspins ohne gleichzeitiges Umkappen von Elektronenspins berücksichtigt:

$$f = \frac{T_{1'}}{T_1} = \frac{T_{10}}{T_{1'} + T_{10}} = 1 - \frac{T_{1'}}{T_{10}}, \quad (5)$$

$T_{1'}$ totale Kernrelaxationszeit,
 $T_{1'}$ zur Relaxation durch Kopplung
mit den Elektronenspins gehörig,

T_{10} Relaxationszeit durch andere
Relaxationsmechanismen, $\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{10}} + \frac{1}{T_{1'}}$.

Für $I = \frac{1}{2}$ und $S = \frac{1}{2}$ sind P und II gleich den relativen Differenzen der Besetzungszahlen der betreffenden Energieniveaus. Sättigt man die Elektronenresonanz ($II = 0$), so liefert (4) im stationären Zustand eine gegenüber dem Gleichgewichtswert ($II - II_0$) im Verhältnis

$$P/P_0 = 1 - \varrho f II_0/P_0 \approx \gamma_s/\gamma_I \quad (\varrho = -1, f = 1)$$

vergrößerte Kernpolarisation. Bei dipolarer Kopplung wird P negativ, das System vermag Hochfrequenzleistung der Kernresonanzfrequenz abzugeben und stellt einen „MASER“ dar *.

¹¹ J. SOLOMON, Phys. Rev. **99**, 559 [1955].

* MASER, ein Akronym für „Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation“, vgl. Anm.¹².

Für das hier in wäßriger Lösung untersuchte Radikalion existiert eine Dipol–Dipol-Kopplung zwischen den Elektronenspins und den Protonen-
spins des Wassers³, also $\varrho = \frac{1}{2}$. An Stelle der $2S+1$ einfachen Elektronenzustände treten aber in (1) und (2) wegen der Wechselwirkung mit dem magnetischen Stickstoffmoment $(2S+1)(2I_N+1) = 6$ Hyperfeinstrukturzustände ($S = \frac{1}{2}$, $I_N = 1$ Spin des Stickstoffkerns). Dadurch werden die Verhältnisse etwas komplizierter.

2. Theorie der Experimente

Die in diesem Abschnitt entwickelte Theorie zu unseren Experimenten schließt sich zum Teil an eine Arbeit von LLOYD und PAKE über Elektronenresonanzuntersuchungen zur Relaxation eines der Hyperfeinstrukturübergänge an¹³. Eine neue, nach Abschluß unserer Messungen erschienene Arbeit von LANDESMAN¹⁴ wurde nachträglich zum Vergleich mit herangezogen. Die Ergebnisse dieses Abschnittes werden im experimentellen Teil den Messungen gegenübergestellt.

Energieniveaus und Wellenfunktionen

Die Hyperfeinstruktur-Energiestufen des Ions $(\text{SO}_3)_2\text{NO}^{--}$ lassen sich nach der Formel von BREIT und RABI¹⁵ berechnen. In Abb. 1 wurden sie im Frequenzmaßstab als Funktion des Magnetfeldes dargestellt, wobei die Niveaus hier und auch im folgenden von 1 bis 6 durchnumeriert worden sind. Die Auswahlregeln erlauben magnetische Dipolübergänge $\Delta m = \pm 1$ (π -Übergänge) 1–2, 1–6, 2–3, 2–5, 3–4, 3–6, 4–5 und 5–6 und $\Delta m = 0$ (σ -Übergänge) 2–6 und 3–5. Die Übergangsfrequenzen 2–3 und 5–6 sowie 2–5 und 3–6 fallen im Rahmen der Meßmöglichkeit für alle Magnetfelder zusammen.

Zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten und der Elektronenpolarisation im hier untersuchten magnetischen Übergangsgebiet benötigt man die Wellenfunktionen der einzelnen Zustände. Zu deren Bestimmung geht man direkt vom HAMILTON-Operator

$$\mathcal{H} = \hbar \gamma_s H_0 S_z - \hbar \gamma_{IN} H_0 I_{Nz} + A \mathfrak{J}_N \cdot \mathfrak{S} \quad (6)$$

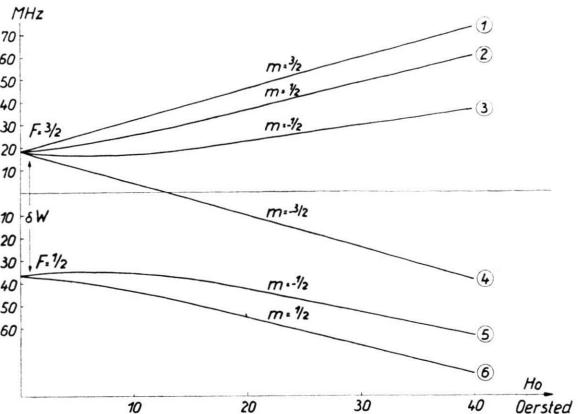


Abb. 1. Energieniveaus des $(\text{SO}_3)_2\text{NO}^{--}$ -Ions in mittleren Magnetfeldern, Hyperfeinstrukturaufspaltung
 $\omega_0 = 2 \pi \cdot 54,8 \text{ MHz}$.

der Hyperfeinwechselwirkung im Magnetfeld aus und wendet ein Diagonalisierungsverfahren an. Für den Grenzfall sehr starker Magnetfelder sind m_s und m_{IN} die Eigenwerte von S_z und I_{Nz} , $u(m_s) \cdot v(m_{IN})$ seien die Wellenfunktionen. Man fragt dann nach einer geeigneten Transformation, welche \mathcal{H} in der $m_s m_I$ -Matrendarstellung diagonalisiert und die Funktionen $u \cdot v$ in die allgemeinen Wellenfunktionen $\psi_1(m) \dots \psi_6(m)$ überführt. Die Lösung der zugehörigen Säkulargleichung liefert in bekannter Weise die Energieeigenwerte ($\gamma_s \gg \gamma_{IN}$)

$$E_m = - \frac{\delta W}{6} \pm \frac{\delta W}{2} \sqrt{1 + \frac{4}{3} m x + x^2}, \quad (7)$$

$\hbar \omega_0 = \delta W = \frac{3}{2} A$ Hyperfeinstrukturaufspaltung,
+ -Zeichen für die Zustände 1, 2, 3 und 4,
- -Zeichen für die Zustände 5 und 6.

$$x \equiv \frac{\gamma_s \hbar H_0}{\delta W} = \frac{\gamma_s H_0}{\omega_0}.$$

Damit läßt sich auch die Transformationsmatrix selbst ermitteln. Sie transformiert die Eigenfunktionen schließlich in

$$\begin{aligned} \psi_1 &= u(\frac{1}{2}) v(1), & a^2 &= \frac{1}{2} + \frac{x+1/3}{2r}, \\ \psi_2 &= a \cdot u(\frac{1}{2}) v(0) + b \cdot u(-\frac{1}{2}) v(1), & b^2 &= \frac{1}{2} - \frac{x+1/3}{2r}, \\ \psi_3 &= c \cdot u(\frac{1}{2}) v(-1) + d \cdot u(-\frac{1}{2}) v(0), & c^2 &= \frac{1}{2} + \frac{x-1/3}{2\varrho}, \end{aligned}$$

¹² J. P. GORDON, H. J. ZEIGER u. C. H. TOWNES, Phys. Rev. **99**, 1264 [1955].

¹³ J. P. LLOYD u. G. E. PAKE, Phys. Rev. **94**, 579 [1954].

¹⁴ A. LANDESMAN, J. Phys. Radium **20**, 937 [1959].

¹⁵ G. BREIT u. I. I. RABI, Phys. Rev. **38**, 2082 [1931].

$$\begin{aligned}\psi_4 &= u(-\frac{1}{2}) v(-1), & d^2 &= \frac{1}{2} - \frac{x-1/3}{2\varrho}, \\ \psi_5 &= c \cdot u(-\frac{1}{2}) v(0) - d \cdot u(\frac{1}{2}) v(-1), & (8) \\ \psi_6 &= a \cdot u(-\frac{1}{2}) v(1) - b \cdot u(\frac{1}{2}) v(0), \\ r &= \sqrt{1 + \frac{2}{3}x + x^2}, & \varrho &= \sqrt{1 - \frac{2}{3}x + x^2}.\end{aligned}$$

Elektronenpolarisation

Um die Protonenpolarisation nach (4) angeben zu können, muß die Elektronenpolarisation der Probe berechnet werden. Sie hängt von den Besetzungszahlen der einzelnen Niveaus und damit auch vom Mechanismus der paramagnetischen Spin-Gitter-Relaxation ab, sowie davon, welche speziellen Übergänge durch äußere Hochfrequenzfelder angeregt werden.

Für das Grenzgebiet starker Magnetfelder ergibt sich nach (1) mittels

$$\begin{aligned}S_z u(\frac{1}{2}) &= \frac{1}{2} u(\frac{1}{2}) \text{ und } S_z u(-\frac{1}{2}) = -\frac{1}{2} u(-\frac{1}{2}), \\ \Pi &= \frac{1}{N} (N_4 + N_5 + N_6 - N_1 - N_2 - N_3)\end{aligned}$$

(N_i Besetzungszahlen der einzelnen Niveaus). Allgemein werden die Operatoren S_z in (1) auf die Eigenfunktionen (8) angewandt:

$$\begin{aligned}\Pi &= \frac{1}{N} [N_4 - N_1 + (N_6 - N_2)(a^2 - b^2) \\ &\quad + (N_5 - N_3)(c^2 - d^2)].\end{aligned}\quad (9)$$

Die Definition (1) wurde so getroffen, daß sie mit der üblichen für die Magnetisierung übereinstimmt. (9) kann man auch anschaulich ableiten, indem man die Besetzungsanzahl eines jeden Niveaus mit der Komponente des zugehörigen magnetischen Momentes in Feldrichtung multipliziert, dann summiert und in Einheiten des Momentes rechnet.

Im thermischen Gleichgewicht besteht eine BOLTZMANN-Verteilung ($kT \gg E_m$)

$$N_{m0} = \frac{N}{6} e^{-E_m/kT} \approx \frac{N}{6} \left(1 - \frac{E_m}{kT}\right), \quad (10)$$

$$N = \sum_{i=1}^6 N_i \text{ Gesamtzahl der Spins},$$

mit der (9) bei Benutzung von (7) in Übereinstimmung mit (3) übergeht in

$$\Pi_0 = \frac{1}{2} \frac{\gamma_s \hbar H_0}{kT}. \quad (11)$$

Übergangswahrscheinlichkeiten

Bei dauernder Störung des Gleichgewichtes durch induzierte Absorption von Hochfrequenz müssen ge-

wisse Annahmen über die Relaxation gemacht werden, um die N_i in (9) zu berechnen. Für die Änderung der Besetzung eines Niveaus gilt zunächst

$$\frac{dN_m}{dt} = \sum_{i \neq m} \{-N_m(w_{mi} + W_{mi}) + N_i(w_{im} + W_{im})\}, \quad (12)$$

wenn die w und W Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit bedeuten:

w_{mi} für Übergänge von m nach i durch Relaxation,

$$w_{im} = w_{mi} e^{-(E_m - E_i)/kT}$$

[bei unseren Untersuchungen $w_{im} \approx w_{mi} \cdot (1 \pm 10^{-5})$],

W_{mi} für Übergänge durch induzierte Absorption oder Emission, ($W_{mi} = W_{im}$).

Die W sind in Theorien der magnetischen Resonanzen oft berechnet worden, mit Hilfe der DIRACSchen Störungsrechnung erhält man in Resonanz

$$W_{ik} = \gamma_s^2 H_1^2 |(k|S_x|i)|^2 2 T_2^e \quad (13)$$

(T_2^e transversale Relaxationszeit, $2 H_1$ Amplitude des Hochfrequenzfeldes in x -Richtung).

Schwieriger gestaltet sich eine Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten für „Umklappprozesse“ durch Spin-Gitter-Relaxation. Die Anwendung der Störungstheorie stößt insofern auf Schwierigkeiten, als über Gittereigenzustände in Flüssigkeiten praktisch nichts bekannt ist. Dieses Problem wurde von BLOEMBERGEN, PURCELL und POUND¹⁶ durch Betrachtung des Korrelationsspektrums nach Vorstellungen aus der Theorie der Schwankungserscheinungen umgangen, einer Methode, die hervorragende Ergebnisse lieferte und seitdem immer wieder gebraucht wurde. Man spaltet dazu den Wechselwirkungsoperator in ein Produkt von Spinoperator und einem Faktor $G(r)$ auf, der Funktionen der Gitterkoordinaten enthält, und wendet Störungsrechnung an. Die Ortsabhängigkeit von $G(r)$ ist wegen der BROWNSCHEN Molekularbewegung einer Zeitabhängigkeit äquivalent, für die bei den völlig ungeordneten Molekülbewegungen in Flüssigkeiten der Ansatz statistischer Schwankungen gemacht wird. Der zeitliche Mittelwert von $G(t)$ in einem bestimmten Intervall kann dann durch eine Korrelationsfunktion beschrieben werden, zu der eine Spektralfunktion

$$J(\omega) = |\overline{G(t)}|^2 \frac{2 \tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (14)$$

¹⁶ N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL u. R. V. POUND, Phys. Rev. 73, 679 [1948].

gehört. Die „Korrelationszeit“ τ_c lässt sich als mittlere Zeit zwischen molekularen Stößen deuten, sie liegt bei Wasser in der Größenordnung von 10^{-11} sec. Da alle auftretenden inversen Übergangsfrequenzen demgegenüber lang sind, kann die Spektralverteilung in (14) hier durch ein „weißes“ Spektrum ersetzt werden. Damit lässt sich schließlich schreiben

$$w_{ik} = \gamma_s^2 |G(t)|^2 |(k|\mathfrak{S}|i)|^2 2\tau_c. \quad (15a)$$

Durch Vergleich mit (13) kann man $G(t)$ als ein zeitlich sehr schnell und unregelmäßig variierendes Magnetfeld des Gitters erklären, dem die Spins ausgesetzt sind. Da sich keine genauerer Aussagen über diesen Relaxationsmechanismus machen lassen, kennen wir die Übergangswahrscheinlichkeiten (15a) nur bis auf einen Faktor, der die Dimension 1/Zeit hat:

$$w_{ik} = \frac{1}{\tau} |(k|\mathfrak{S}|i)|^2. \quad (15b)$$

Weil die Wellenfunktionen (8) bekannt sind, lassen sich die Matrixelemente in (13) und (15) leicht berechnen, wenn man die bekannten Beziehungen für Spinoperatoren anwendet. Für die Übergänge 1–2, 2–3, 1–6, 2–5, 3–4, 3–6, 4–5 und 5–6 liefern nur $(k|S_{x,y}|i)$, für 2–6 und 3–5 nur $(k|S_z|i)$ Beiträge:

$$\begin{array}{ll} 2|(k|S_x|i)|^2 & |(k|S_z|i)|^2 \\ 1-2 \quad b^2/2 & 3-4 \quad c^2/2 \\ 1-6 \quad a^2/2 & 3-6 \quad b^2 d^2/2 \quad 2-6 \quad a^2 b^2 \\ 2-3 \quad a^2 d^2/2 & 4-5 \quad d^2/2 \quad 3-5 \quad c^2 d^2 \\ 2-5 \quad a^2 c^2/2 & 5-6 \quad b^2 c^2/2 \end{array} \quad (16)$$

In ihrer Tab. I geben LLOYD und PAKE¹³ nur für einen bestimmten Magnetfeldwert den Ergebnissen (16) entsprechende Zahlenwerte, die aber für $|(k|S_z|i)|^2$ um einen Faktor 8 größer sind. Eine Erklärung dafür konnte nicht gefunden werden. LANDESMAN kam von der speziellen Vorstellung eines Relaxationsmechanismus einer Spin–Bahn-Kopplung ausgehend zu denselben Werten¹⁴. Allerdings glauben wir, daß diese keine spezielleren Aussagen über den Relaxationsmechanismus zulassen als unsere zu (15) führenden Betrachtungen.

Berechnung von P/P_0

Nach diesen Vorbereitungen bereitet das eigentliche Problem, die Berechnung der Kernpolarisation, wenn man einen der acht Hyperfeinstrukturüber-

gänge sättigt, keine allzu großen Schwierigkeiten mehr. Im stationären Zustand erhält man aus (4)

$$\frac{P}{P_0} = 1 + \frac{1}{2} f \frac{\Pi - \Pi_0}{P_0} = 1 + \frac{1}{2} f \frac{\gamma_s}{\gamma_l} \frac{\Pi - \Pi_0}{\Pi_0}. \quad (17)$$

Es ist $\gamma_s/\gamma_l \approx 660$, für f wird ein Meßverfahren angegeben, $(\Pi - \Pi_0)/\Pi_0$ kann mittels (9) bis (12), (15) und (16) bestimmt werden.

Dazu führen wir zur Vereinfachung ein: die relative Abweichung einer Besetzungszahl vom Gleichgewichtswert

$$n_m \equiv \frac{N_m - N_{m0}}{N}, \quad (18)$$

die relative Differenz der Besetzungszahlen von zwei Niveaus

$$\Delta_{ik} \equiv \frac{N_k - N_i}{N}, \quad (19a)$$

$$\Delta_{ik}^0 = \frac{N_{k0} - N_{i0}}{N} \approx \frac{E_i - E_k}{6 k T}, \quad (19b)$$

und einen Sättigungsparameter

$$s_{ik} = 1 - \Delta_{ik}/\Delta_{ik}^0. \quad (20)$$

Mit (18) erhält man aus (9) direkt $\Pi - \Pi_0$, wenn man die N durch die n ersetzt. Die Besetzungszahlen im einzelnen werden mit Hilfe des Gleichungssystems (12) berechnet, in welchem die linke Seite im stationären Fall gleich Null gesetzt wird. Das Verfahren soll für die Voraussetzung demonstriert werden, daß ein starkes Hochfrequenzfeld dauernd Übergänge 1–2 induziert.

(12) stellt ein System von sechs homogenen linearen Gleichungen in den N dar, die unter Benutzung von (16) mit den Definitionen (18) und (19) lauten (außer W_{12} alle $W_{ik} = 0$)

$$\begin{aligned} 0 &= -n_1 + n_2 b^2 + n_6 a^2 + 2 \Delta_{12} W_{12} \tau, \\ 0 &= n_1 b^2 - n_2 (1 + 2 a^2 b^2) + n_3 a^2 d^2 + n_5 a^2 c^2 \\ &\quad + 2 n_6 a^2 b^2 - 2 \Delta_{12} W_{12} \tau, \\ 0 &= n_2 a^2 d^2 - n_3 (1 + 2 c^2 d^2) + n_4 c^2 + 2 n_5 c^2 d^2 \\ &\quad + n_6 b^2 d^2, \\ 0 &= n_3 c^2 - n_4 + n_5 d^2, \\ 0 &= n_2 a^2 c^2 + 2 n_3 c^2 d^2 + n_4 d^2 - n_5 (1 + 2 c^2 d^2) \\ &\quad + n_6 b^2 c^2, \\ 0 &= n_1 a^2 + 2 n_2 a^2 b^2 + n_3 b^2 d^2 + n_5 b^2 c^2 \\ &\quad - n_6 (1 + 2 a^2 b^2). \end{aligned} \quad (21)$$

Dazu gilt: die Gesamtzahl der Spins $\Sigma N_m = N$ bzw.

$$0 = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 \quad (22)$$

und für den angeregten Übergang

$$n_1 - n_2 = \Delta_{12}^0 - \Delta_{12} = s_{12} \Delta_{12}^0. \quad (23)$$

Im Falle einer vollständigen Sättigung ist $N_1 = N_2$ bzw. $s_{12} = 1$, $\Delta_{12} = 0$ und $n_1 - n_2 = \Delta_{12}^0$. In Abwesenheit des hochfrequenten Feldes ($H_1 = 0$) ist $W_{12} = 0$, die n sind durch (21) und (22) überbestimmt, und es gibt nur die triviale Lösung: alle $n = 0$, d. h. thermisches Gleichgewicht. Da wir uns von vornherein auf den stationären Fall beschränkt haben, gestatten die Lösungen dieser Gleichungen natürlich keine Aussagen, nach welcher Zeit sich die Gleichgewichtsverteilung oder eine bestimmte stationär gestörte Verteilung von Spins einstellt.

Für $W_{12} \neq 0$ ersetzen wir die ersten beiden Gleichungen in (21) durch (22) und (23) und erhalten die Lösung

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{2}{3} s_{12} \Delta_{12}^0, \quad n_3 = n_4 = n_5 = -\frac{1}{3} \frac{s_{12} \Delta_{12}^0}{1+3 b^2}, \\ n_2 &= -\frac{1}{3} s_{12} \Delta_{12}^0, \quad n_6 = \frac{1}{3} \frac{3 a^2 - 1}{3 b^2 + 1} s_{12} \Delta_{12}^0. \end{aligned} \quad (24)$$

Diese Verteilung in (9) eingesetzt ergibt

$$\Pi - \Pi_0 = -\frac{4 b^2}{1+3 b^2} s_{12} \Delta_{12}^0.$$

Wenn $\omega_{12} = (E_1 - E_2)/\hbar$ die Übergangsfrequenz bedeutet, so folgt daraus mit (7), (11) und (17)

$$\frac{P}{P_0} = 1 - 330 f \frac{1}{3x} \frac{\omega_{12}}{\omega_0} \frac{4 b^2}{1+3 b^2} s_{12}. \quad (25)$$

Anregung der anderen Übergänge

Ganz entsprechend lassen sich die Protonenpolarisationen berechnen, wenn einer der anderen π -Übergänge durch ein starkes transversales Hochfrequenzfeld angeregt wird. Dabei muß nur beachtet werden, daß die Übergangsfrequenzen für 2–3 und 5–6 sowie für 2–5 und 3–6 immer zusammenfallen und daher immer gleichzeitig eingestrahlt werden. Für σ -Übergänge liefern die Gleichungen voraussetzungsgemäß $\Pi - \Pi_0 = 0$. Wir beschränken uns hier auf eine Zusammenstellung der Endergebnisse:

Anregung des Überganges 1–6

$$\frac{P}{P_0} = 1 - 330 f \frac{1}{3x} \frac{\omega_{16}}{\omega_0} \frac{4 a^2}{1+3 a^2} s_{16}, \quad (26)$$

Anregung der Übergänge 2–3 und 5–6

$$\begin{aligned} \frac{P}{P_0} &= 1 - 330 f \frac{1}{3x} \frac{\omega_{23}}{\omega_0} \left[\frac{4 a^2 d^2}{a^2 + d^2 + 2 a^2 d^2} s_{23} \right. \\ &\quad \left. - \frac{4 b^2 c^2}{b^2 + c^2 + 2 b^2 c^2} s_{56} \right], \end{aligned} \quad (27)$$

Anregung der Übergänge 2–5 und 3–6

$$\begin{aligned} \frac{P}{P_0} &= 1 - 330 f \frac{1}{3x} \frac{\omega_{25}}{\omega_0} \left[\frac{4 a^2 c^2}{a^2 + c^2 + 2 a^2 c^2} s_{25} \right. \\ &\quad \left. - \frac{4 b^2 d^2}{b^2 + d^2 + 2 b^2 d^2} s_{36} \right], \end{aligned} \quad (28)$$

Anregung des Überganges 3–4

$$\frac{P}{P_0} = 1 - 330 f \frac{1}{3x} \frac{\omega_{34}}{\omega_0} \frac{4 c^2}{1+3 c^2} s_{34}, \quad (29)$$

Anregung des Überganges 4–5

$$\frac{P}{P_0} = 1 + 330 f \frac{1}{3x} \frac{\omega_{45}}{\omega_0} \frac{4 d^2}{1+3 d^2} s_{45}. \quad (30)$$

In den Abb. 10 und 11 sind die P/P_0 nach (25) bis (30) zum Vergleich mit den Meßpunkten als Funktion des Magnetfeldes aufgetragen ($f = 0,55$). (26) und (29) stehen mit den Ergebnissen einer numerischen Berechnung des Vergrößerungsfaktors in Einklang, die LANDESMAN für einige Magnetfeldwerte vorgenommen hat *.

Grenzwerte für Zeeman- und Paschen–Back-Aufspaltung der Hfs

Aus den Ergebnissen (25) bis (30) lassen sich durch Grenzübergänge die Verhältnisse in sehr starken oder extrem schwachen Magnetfeldern ableiten.

Für $x^2 \gg 1$ wird nämlich nach (7)

$$\omega_{12} = \omega_{23} = \omega_{45} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \omega_{16} = \omega_{25} = \omega_{34} = \omega_0 x$$

sowie $a^2 = c^2 = 1$ und $b^2 = d^2 = 0$. Das ergibt bei Sättigung von einem der drei Übergänge $\Delta m_S = 1$, $\Delta m_I = 0$ (1–6, 2–5 und 3–4) in Übereinstimmung mit anderen Autoren ^{5, 6}

$$P/P_0 = 1 - 110 f. \quad (31)$$

In entsprechender Weise läßt sich eine Grenzbetrachtung für sehr kleine x durchführen. Für $x \ll 1$ werden nach (7) und (8)

$$a^2 = d^2 = \frac{2}{3}, \quad b^2 = c^2 = \frac{1}{3},$$

$$\omega_{16} = \omega_{25} = \omega_{45} = \omega_0 \quad \text{und} \quad \omega_{12} = \omega_{23} = \omega_{34} = \frac{1}{3} \omega_0 x.$$

Damit folgt nach (25), (29) und (27) bei Sättigung eines Überganges $\Delta F = 0$, $\Delta m = \pm 1$

$$P/P_0 = 1 - 330 f \frac{2}{3} = 1 - 24,5 f,$$

$$P/P_0 = 1 - 330 f \frac{1}{3} = 1 - 11 f. \quad (32)$$

Die vollständige Sättigung von 2–5 und 3–6 läßt in diesem Falle keine dynamische Kernpolarisation

* A. LANDESMAN, persönliche Mitteilung.

erwarten, während die der anderen beiden Übergänge $\Delta F = 1$, $\Delta m = \pm 1$ zu

$$P/P_0 = 1 \mp 330 f \frac{8}{27} 1/x \approx \mp f(1900/H_0) \quad (33)$$

führt ($\omega_0 = 2\pi \cdot 54,7$ MHz, H_0 in Oersted). Die starke negative Protonenpolarisation für 0,5 Oe bei Sättigung von 1–6 benutzten ABRAGAM und Mitarbeiter zum Betrieb eines „MASERs“, mit welchem sie Präzisionsmessungen des erdmagnetischen Feldes durchführen konnten³.

Sättigungsparameter und Relaxationszeiten T_1^e

In die Ergebnisse geht der in (20) definierte Parameter s ein, sofern nicht eine so starke Hochfrequenzleistung zur Verfügung steht, daß man ihn bei allen Experimenten gleich 1 setzen kann. Da s aber für die einzelnen Übergänge verschiedene Werte besitzt, muß man sich von Fall zu Fall vergewissern, inwieweit Sättigung erreicht ist. Der Zusammenhang von s und Hochfrequenzfeld H_1 gibt zugleich Aufschluß über die Spin – Gitter-Relaxationszeit T_1^e , die allerdings im Gegensatz zu einem einfachen Zwei-Spin-System jeweils nur für einen bestimmten Übergang und nicht als Konstante des Gesamtsystems definiert werden kann.

In einem Zwei-Niveau-System gelten für Änderungen der Spinverteilung zwei Differentialgleichungen der Art (12), die sich zusammenfassen lassen zu

$$\frac{dA}{dt} = -\frac{1}{T_1^e} (A - A_0) - 2 \Delta W$$

(es gelten dieselben Bezeichnungen wie in dieser Arbeit bisher gebraucht, nur ohne Indizes). Beim Abschalten des Strahlungsfeldes ($W = 0$) stellt sich exponentiell mit der Zeitkonstante T_1^e eine Gleichgewichtverteilung ein. Bei stationärer Einstrahlung, $dA/dt = 0$, ist

$$s = 1 - A/A_0 = 2 W T_1^e / (1 + 2 W \cdot T_1^e). \quad (34)$$

Nach (13)

$$W = \frac{1}{2} T_2^e \gamma^2 H_1^2 \quad \text{und} \quad s = \frac{\gamma^2 H_1^2 T_1^e T_2^e}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1^e T_2^e}. \quad (35)$$

In unserem Sechs-Niveau-System lassen sich die s für jeden der Übergänge in analoger Weise angeben. Als Beispiel wählen wir wieder den Übergang 1–2. Aus den ersten beiden Gleichungen des Systems (21) errechnet sich mit (24)

$$s_{12} = \frac{2 W_{12} \tau (1 + 3 b^2) / 4 b^2}{1 + 2 W_{12} \tau (1 + 3 b^2) / 4 b^2}.$$

Wir nennen den Faktor von $2 W$ wieder T_1^e , als den mit Sättigungsmethoden meßbaren Relaxationsparameter

$$(1-2) \quad T_1^e = \frac{1+3 b^2}{4 b^2} \tau.$$

Ebenso gestaltet sich die Berechnung der elektronischen Relaxationszeiten für die anderen Übergänge. Die Gültigkeit von (35) soll auf unser System ausgedehnt werden, indem für jeden Übergang die passenden T_1^e und T_2^e sowie für γ^2 entsprechend (13) $4 \gamma_s^2 |(k| S_x | i)|^2$ eingesetzt werden. Diese Matrixelemente sind aus (16) zu entnehmen. In den Ergebnissen für T_1^e finden sich für die betreffenden Übergänge dieselben vom Magnetfeld abhängigen Zahlenfaktoren wie in (25) bis (30).

3. Apparat und Meßmethoden

Die durch OVERHAUSER-Effekt in den Protonen des Lösungsmittels vom Kaliumnitrosoldisulfonat erzeugte Polarisation wird mittels magnetischer Resonanzmethoden gemessen. Das Kernabsorptionssignal der Protonen ist dem Imaginärteil der Suszeptibilität proportional

$$\chi'' = \frac{1}{4} \frac{\gamma^2 \hbar n P T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2 + \gamma I^2 H_1^2 T_1 T_2}. \quad (36)$$

Relaxationszeiten, Frequenzen, Wechselfeldamplitude und Teilchenzahl n beziehen sich jetzt auf das Protonen-spinsystem.

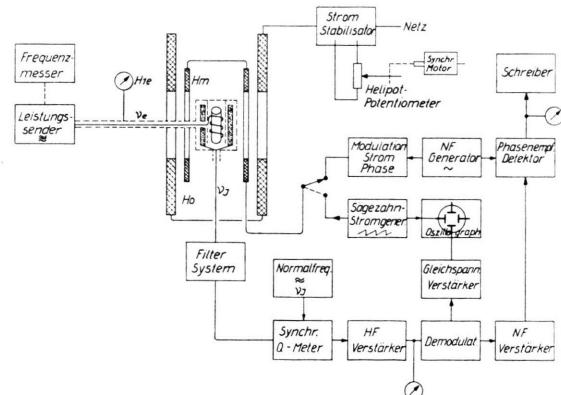


Abb. 2. Blockschaltbild des Kern-Elektron-Doppelresonanzspektrometers.

Die Apparatur (Blockschematic Abb. 2) besteht im wesentlichen aus dem Probengefäß mit den erforderlichen Spulensystemen, aus einem empfindlichen Kernresonanzspektrometer für schwache Magnetfelder und einem Leistungssender zur Sättigung der Elektronenresonanzen mit den dazugehörigen Übertragungs- und Meßvorrichtungen.

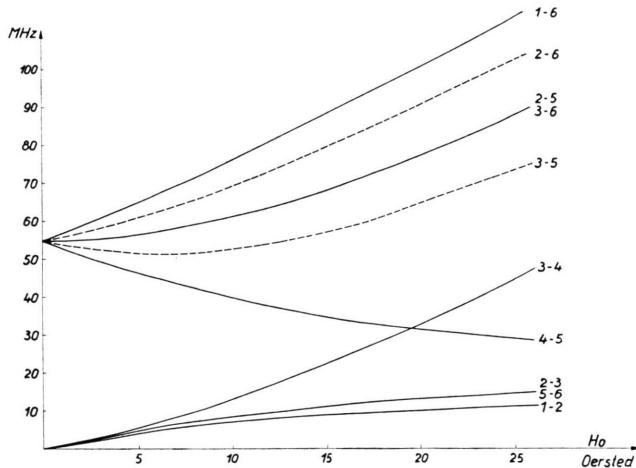


Abb. 3. Elektronenresonanzfrequenzen für die möglichen Hyperfeinstrukturübergänge im Magnetfelde (σ -Übergänge gestrichelt).

In Abb. 3 sind die elektronischen Übergangsfrequenzen als Funktion des Magnetfeldes aufgetragen, sie liegen bei unseren Messungen zwischen etwa 5 und 100 MHz. Die Protonenresonanzen wurden zwischen 25 und 90 kHz untersucht. Eine HELMHOLTZ-Spule von 25 cm Durchmesser erzeugt das Magnetfeld, dessen Erregerstrom einem mit Leistungstransistoren stabilisierten Stromregler¹⁷ entnommen wird. Die Abtastung erfolgt durch einen Synchronmotor mit verschiedenen Unter- setzungsmöglichkeiten, der zur Feldänderung ein Heli- potpotentiometer des Stromstabilisators treibt, während die Frequenzen konstant gehalten werden. Ein zweites HELMHOLTZ-Spulensystem ermöglicht außerdem eine Sägezahn- oder Sinusmodulation des Magnetfeldes. Da die Messungen der Protonenpolarisation auf einen Intensitätsvergleich von Kernresonanzsignalen mit und ohne gleichzeitige Elektronenresonanzanregung hinauslaufen, wurde das Probenvolumen (14 cm^3) so groß gewählt, daß auch bei tieferen Frequenzen ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis der gewöhnlichen Protonenresonanz gewährleistet ist. Direkt um die Probe sind drei Wicklungen von versilbertem 2 mm-Kupferdraht gewunden, die das starke Hochfrequenzfeld zur Sättigung der Hyperfeinstrukturübergänge erzeugen. Im Abstand von etwa 5 mm vom Wicklungskreis befindet sich ein 0,5 mm-Abschirmkupferblech, das den Trolituspulenkörper, der zugleich als Probenbehälter dient, zentrisch umschließt und zur Vermeidung von Wirbelströmen in Längsrichtung unterbrochen und alle 5 mm geschlitzt wurde. Die Kernresonanzspule, etwa 400 Windungen HF-Litze, ist auf einen gesonderten Körper gewickelt und koaxial um das beschriebene System angeordnet. Ein Verlust an Füllfaktor dieser Kernresonanzspule durch den Abstand zwischen Abschirmblech und Elektronenresonanzspule mußte hingenommen werden,

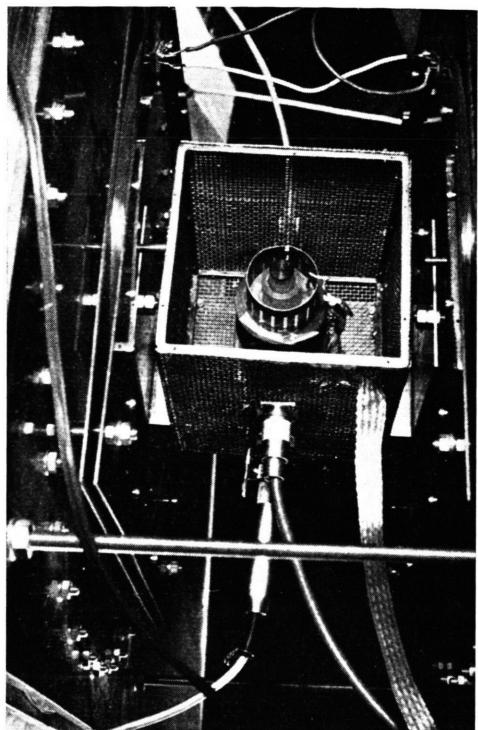


Abb. 4. Spulensystem des Spektrometers.

um eine Entkopplung zwischen den Spulen sicherzustellen, und um eine zu starke Abschirmung der Hochfrequenz zu vermeiden. Ein unsachgemäßer Aufbau der Anordnung führt leicht zu starken Verlusten an Hochfrequenzleistung und zu einer Erwärmung der Spulen. Abb. 4 zeigt die beschriebene Spulenanordnung, die sich in einem Abschirmkästchen befindet, an das die einzelnen Koaxialleitungen herangeführt worden sind. Das Zuführungskabel im Vordergrund wurde inzwischen durch eine sehr viel stärkere Leitung ersetzt.

Das Kernresonanzspektrometer arbeitet nach dem Prinzip des durch Entdämpfung modifizierten Q-Meters, dessen Theorie und Aufbau an anderer Stelle für Experimente in starken Magnetfeldern angegeben wurde¹⁸. Da die Linienbreiten infolge höherer Auflösung in schwachen Magnetfeldern eng sind, wählen wir hier nur die „passive“ Einstellung des Empfängers. Aus dem gleichen Grunde werden hohe Anforderungen an die Stabilität der Frequenz gestellt, die einem kommerziellen Generator mit einer relativen Frequenzkonstanz von $1 : 10^7$ entnommen wird. Die modifizierte Q-Meter-Methode bietet Möglichkeiten, die durch Schirmbleche und Spulen im Innern der Resonanzspule entstandenen Gütefaktorverluste auszugleichen und das Q nach Bedarf einzustellen. An den Schwingkreis mit parallelgeschaltetem und einstellbarem „negativen Widerstand“ schlie-

¹⁷ W. MÜLLER-WARMUTH, Z. angew. Phys. **10**, 497 [1958].

¹⁸ W. MÜLLER-WARMUTH u. P. SERVOZ-GAVIN, Z. Naturforschg. **13a**, 194 [1958].

ßen sich ein Verstärker (Verstärkungsfaktor 20) und die Diodengleichrichtung an. Die nachfolgenden Stufen weisen keine Besonderheiten auf.

Besondere Vorkehrungen mußten bei diesen Vergleichsmessungen von sehr unterschiedlichen Signalintensitäten getroffen werden, um sich bei der dynamischen Polarisation nicht dem Einsatzpunkt von Eigenschwingungen zu nähern, und damit durch eine Nichtlinearität des Kernresonanzapparates keine Fehler entstehen. Die Signalamplitude ist in allen Fällen klein gegenüber der am Kreis liegenden Spannung gehalten. Um trotzdem die erforderliche Empfindlichkeit zu erzielen, wurde bei den quantitativen Messungen ein phasenempfindliches Nachweisverfahren mit hoher Zeitkonstante benutzt.

Um einen schnelleren Überblick über Signalamplitude, Kurvenform und Linienbreite zu gewinnen, kann die Protonenresonanzkurve in Gegenwart der dynamischen Polarisation auch auf dem Oszillographenschirm abgebildet werden. Ein Sägezahnstromgenerator wird dazu mit den Modulationsspulen verbunden, und das Signal am Ausgang des Detektors gleichspannungsmäßig verstärkt. Die Modulationsamplitude beträgt nach Bedarf 2–10 mOe, die Ablenkgeschwindigkeit 0,5–2 mOe/sec. Beispiele für diese Nachweismethode zeigt Abb. 9. Die Resonanzlinien sind etwa 1 mOe breit.

Die differentielle Abtastung der Signale durch eine sinusförmige Modulation, $H_m \sin \omega_m t$, führt wegen $T_2 > 1/\omega_m$ nicht zu der von der Resonanzspektroskopie breiterer Linien bekannten Form. Die besonderen Modulationseffekte, die zuerst von BURGESS und BROWN untersucht worden sind¹⁹, bedeuten unseres Erachtens aber kein Hindernis, diese Modulationsmethode mit phasenempfindlichem Nachweis in bestimmten Fällen auch für die höhereauflösende Spektroskopie einzusetzen. Für die vorliegenden Messungen, bei denen es im großen und ganzen nur auf die Linienintensität ankommt, hat sie sich wegen des günstigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses bewährt. Abb. 5 zeigt ein bei $\omega_m = 2\pi \cdot 35$ Hz registriertes Signal, das hier nicht (36), sondern

$$\frac{1}{4} \gamma I^2 \hbar n P T_2 \sum_{k=-\infty}^{\infty} I_k (I_{k+1} - I_{k-1}) \frac{T_2(\omega - \omega_0 + k \omega_m)}{1 + T_2^2(\omega - \omega_0 + k \omega_m)^2} \quad (37)$$

proportional ist. Die I_k sind BESSEL-Funktionen vom Argument $\gamma I H_m / \omega_m$. Nach (37) ist z. B. die Amplitude der Zentrallinie ($k=0$) der Polarisation P proportional. Man entnimmt der Kurve aber auch die Linienbreite als den Frequenzabstand der Spitzen dieser Zentrallinie, der sofort in Einheiten der Modulationsfrequenz gemessen werden kann. Der Abstand des Nulldurchgangs ($\omega = \omega_0$) von den benachbarten Seitenlinien ist nämlich gleich der Modulationsfrequenz. Auf diese Weise erhält man leicht eine Eichung des Registrierpapierstreifens in Frequenz- oder Magnetfeldeinheiten. Eine genauere Diskussion der Verwendung dieser Modulationsmethode für unsere Zwecke erfolgt an anderer Stelle²⁰.

¹⁹ J. H. BURGESS u. R. M. BROWN, Rev. Sci. Instrum. **23**, 334 [1952].



Abb. 5. Ausschnitt aus dem Registrierstreifen: Protonenresonanzsignal bei Vorhandensein einer dynamischen Polarisation. Erklärung im Text.

Der Hochfrequenzgenerator soll genügend Leistung für eine möglichst vollkommene Sättigung der Elektronenresonanzen erzeugen. Dagegen brauchen bezüglich der Frequenzkonstanz keine besondere Anforderungen gestellt zu werden, da alle Übergänge Linienbreiten von etwa 1,5 bis 2 MHz besitzen. Für den gesamten Frequenzbereich finden zwei Apparate Verwendung, ein selbsterregter für 15–100 MHz und ein fremderregter für die tieferen Elektronenresonanzfrequenzen. Beide Geräte arbeiten mit einer Gegentaktendstufe (Röhre QQE 06/40) und einer induktiven Auskopplung. Die Anpassung an Übertragungsleitung und Spule erfolgt für jede Frequenz gesondert. Beim Aufbau der Generatoren und bei der Anpassung mußten die für das Arbeiten mit sehr hohen Frequenzen gültigen Gesetze sorgfältig beachtet und den Abschirmungen besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Bei Leistungserzeugern in diesem Frequenzbereich ist es nicht ganz einfach, Strahlungen und Streuungen auf die übrigen Teile des Doppelresonanzspektrometers vollkommen zu vermeiden. Das ist aber unumgänglich. Ein Sperrkreis-Filtersystem in der Leitung zur Kernresonanzspule sorgt dafür, daß keine Hochfrequenz aus dem Spulensystem in das Spektrometer gelangen und dieses verstopfen kann. Die Filter müssen auf jede neue Frequenz abgeglichen werden. Die Messung der Hochfrequenz erfolgt mit einem Absorptionsfrequenzmesser, die der Amplitude durch ein Röhrenvoltmeter, dessen Tastknopf direkt an den Klemmen der Spule angeschlossen und mit in die Anpassung einbezogen ist.

Das Aufsuchen einer Kernresonanz erfolgt bei gleichzeitiger Einstrahlung einer festen Elektronenresonanzfrequenz durch Abtasten des Magnetfeldes mit dem Synchronmotor. Die Geschwindigkeit ist dabei so eingestellt, daß die Linie in einer genügend langen Zeit durchstrichen wird. Durch Vorversuche wird die Elektronenresonanzfrequenz genau ermittelt und das Sättigungsverhalten des betreffenden Überganges untersucht. Das kann auch durch Abbildung des Signals auf dem Oszillographenschirm geschehen. Zur Bestimmung von P/P_0 werden die Protonenresonanzkurven bei ein- und abgeschaltetem Leistungsgenerator registriert. Ein Span-

²⁰ P. PARIKH, Dissertation, in Vorbereitung.

nungsteiler am Eingang des Niederfrequenzverstärkers erlaubt die Empfindlichkeit meßbar der Signalintensität anzupassen. Alle anderen Apparateparameter bleiben unverändert. Die sehr viel stärkeren Doppelresonanzsignale und die bei kleinen Feldstärken schwachen gewöhnlichen Protonenresonanzsignale durchlaufen den Niederfrequenzteil des Spektrometers somit in gleicher Amplitude. Um zunächst die richtigen Einstellungen herauszufinden und dann Fehler durch Streuung auszuschalten, werden für jeden Meßpunkt eine Vielzahl von Kurven aufgenommen.

4. Ergebnisse

Protonenpolarisation in Abhängigkeit der Radikal-Konzentration und Bestimmung von f

Um die Messungen mit den theoretischen Ergebnissen (25) bis (30) vergleichen zu können, muß der in (5) eingeführte Faktor f bekannt sein. Man kann ihn durch direkte Messung der Relaxationszeiten T_{10} und T_1 , z. B. mit einer Spin-Echo-Apparatur, bestimmen. Da diese nicht zur Verfügung stand, wurde er aus Messungen des OVERHAUSER-Effektes in Abhängigkeit von der molaren Konzentration des $(SO_3)_2NO^-$ -Ions in kommerziellem dest. Wasser abgeleitet. In Abb. 6 sind die Ergebnisse derartiger Messungen für P/P_0 bei Zimmertemperatur für einen

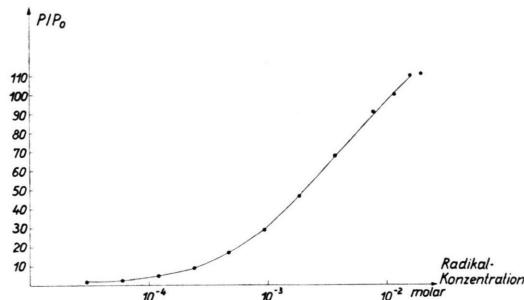


Abb. 6. Dynamische Protonenpolarisation in Abhängigkeit von der Konzentration der Radikalionen in Wasser.

der Übergänge zusammengestellt. Bei den benutzten Lösungen ist die Relaxationszeit T_1' [vgl. (5)] dem Kehrwert der Konzentration C proportional, und es gilt (Konstante k)

$$\frac{1}{f} = \frac{1 + T_{10} k C}{T_{10} k C}.$$

Da das Intensitätsverhältnis P/P_0 proportional f ist, wenn die anderen Parameter festgehalten werden, läßt sich die Meßkurve (Abb. 6) in eine Gerade

$$y = \alpha x + \beta \quad \text{mit } y = 1/(P/P_0) \quad \text{und } x = 1/C$$

umzeichnen. Aus dieser Geraden bestimmt sich f zu

$$f = \frac{1}{1 + \beta/\alpha \cdot 1/C} = \frac{1}{1 + 3,0 \cdot 10^{-3} \cdot 1/C}.$$

Alle folgenden Messungen wurden mit 0,0037 m-Lösungen durchgeführt, das bedeutet $f = 0,55$. Die Genauigkeit dieses Wertes hängt von dem Fehler der Meßkurve in Abb. 6 ab. Durch Entfernung des im Wasser gelösten Sauerstoffs läßt sich der Wert von f etwas erhöhen, die Signale sind etwa 20% größer.

Linienform und Sättigungsverhalten der Elektronenresonanzen

Durch Messung der kernmagnetischen Resonanz können mit Hilfe des OVERHAUSER-Effektes Aussagen über die Elektronenresonanz gewonnen werden.

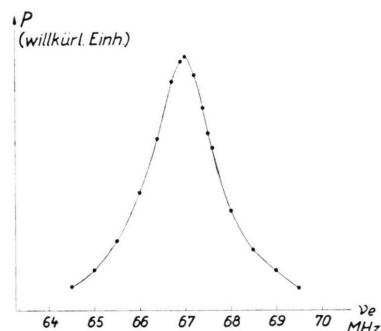


Abb. 7. Meßpunkte der Protonenresonanz-Signalintensität in Abhängigkeit von der Elektronenresonanzfrequenz (Übergang 1–6 bei 5,87 Oe).

Abb. 7 zeigt die Intensitäten der Protonenresonanz als Funktion der elektronischen Übergangsfrequenz 1–6 im Magnetfeld von 5,87 Oe (25 kHz). Die Elektronenresonanzkurve besitzt, wie man hieraus sieht, LORENTZsche Linienform und eine Linienbreite von 1,7 MHz. Diese Messungen sind außerhalb der Sättigung durchgeführt worden. Sie haben für die Bestimmung der Polarisation Bedeutung, weil sich mit ihrer Hilfe die Frequenzen der Resonanzspitzen recht genau auffinden lassen. Im großen und ganzen folgen die Übergangsfrequenzen der BREIT-RABI-Formel, in die man als Hyperfeinstrukturauflösung $\nu_0 = 54,8$ MHz einsetzen sollte.

Abb. 8 zeigt die „Sättigungskurve“ für einen elektronischen Übergang, die Signalintensität der Protonenresonanz wurde als Funktion der an der Erregerspule liegenden Hochfrequenzspannung gemessen. Wenn alle anderen Parameter dabei konstant gehalten werden, sind die Signale dem in (20) eingeführ-

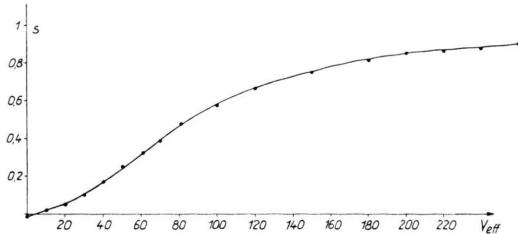


Abb. 8. Protonenresonanz-Signalintensität als Funktion der Hochfrequenzspannung an der Elektronenresonanz-Erreger-Spule (Übergang 1–6 bei 67 MHz).

ten Sättigungsparameter s proportional. Die Kurve besitzt die charakteristische Form

$$s = \alpha^2 V_1^2 / (1 + \alpha^2 V_1^2)$$

mit $\alpha^2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$. Durch Ausmessung der Kreiskonstanten läßt sich die Beziehung zwischen der effektiven Hochfrequenzspannung V_1 und der Amplitude $2 H_1$ ermitteln. Da die Geometrie der Spulenanordnung im Probensystem keine halbwegs gültige Berechnung zuläßt, wurde das Spannungs – Strom-Verhältnis mit Hochfrequenzmethoden bestimmt und mit einer HALL-Sonde das mittlere Magnetfeld am Probenort als Funktion eines Gleichstromes in der Spule gemessen. Das führt in Abb. 8 zu der Umrechnung

$$V_1[V_{\text{eff}}] = 1,65 \cdot 10^2 2 H_1[\text{Oe}] .$$

Der Vergleich mit (35) erlaubt eine Abschätzung von $V T_1 T_2$. Wenn man $T_1 \approx T_2$ annimmt, ist für Übergang 1–6

$$T_1^e \approx 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ sec.}$$

Ähnliche Überlegungen kann man auch für die anderen Übergänge anstellen, wobei die Einstrahlung der Übergangsfrequenzen 3–4 und 4–5 zu entsprechenden Sättigungskurven führt. Die mit dieser Methode gemessenen Verhältnisse der Relaxationszeiten stimmen mit den im letzten Teil von Abschnitt 2 abgeleiteten Werten überein, wenn man eine Fehlergrenze von 10–15% zuläßt.

Das Sättigungsverhalten der Übergänge, die für zwei Frequenzen zusammenfallen, ist komplizierter. In (27) und (28) treten je zwei verschiedene Sättigungsparameter auf, welche sich nach (35) und den daran anschließenden Betrachtungen abschätzen lassen. Wie man sieht, sättigen sich die zusammenfallenden Übergänge verschieden schnell. Eine experimentelle Überprüfung war nicht möglich, da die Sättigungskurve ein Maximum besitzt und dann bei höheren Hochfrequenzspannungen wieder abfällt.

Das könnte teilweise damit erklärt werden, daß bei starken HF-Feldern weitere Übergänge mit angeregt werden, besonders solche mit umgekehrtem Vorzeichen. Der Effekt zeigte sich nämlich umso stärker, je schwächer das Magnetfeld war. Er trat bei den schwächsten Feldern auch bei anderen Übergängen auf.

Vor jeder Messung des Vergrößerungsfaktors P/P_0 wurde an Hand der Sättigungskurven überprüft, ob das Hochfrequenzsystem richtig arbeitet, und inwieviel die experimentell herstellbaren Felder von vollkommen Sättigung ($s=1$) abweichen. Die Ergebnisse sind daraufhin korrigiert worden.

Das Kernspinsystem als MASER

Die Sättigung der Elektronenresonanzen führt nach (25) bis (29) zu einer negativen Kernpolarisation, d. h. das Kernspinsystem besitzt einen Überschuß an Teilchen im energetisch höheren Zustand und ist emissionsfähig. Eine Ausnahme bildet nach (30) die Anregung von 4–5, welche zu einer umgekehrten Gleichgewichtsverschiebung führt und das System stark absorptionsfähig macht. Zum Nachweis freier MASER-Schwingungen muß die emittierte Strahlungsleistung mindestens die Verluste der Empfängerspule ausgleichen. Wenn man diese durch den Gütefaktor Q charakterisiert und P in (36) negativ annimmt, lautet die Nachweisbedingung in Resonanz auf Grund bekannter Beziehungen

$$|\chi''| \geq 1/4 \pi Q \zeta, \text{ bzw. } Q \geq \frac{1}{\pi \zeta \gamma_I^2 \hbar n |P| T_2}$$

($\zeta \approx 0,25$ Füllfaktor der Spule). Unter den gegebenen Voraussetzungen

$$\gamma_I = 2,67 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1} \text{ Oe}^{-1},$$

$$\hbar = 1,05 \cdot 10^{-27} \text{ erg sec},$$

$$P_0 = 0,35 \cdot 10^{-8} \text{ (bei 10 Oe)},$$

$$T_{2 \text{ eff}} = 0,07 \text{ sec}, \quad n = 0,67 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$$

stellt sich die Forderung

$$Q \geq 10^5 / |P/P_0| .$$

Mit P/P_0 -Werten von 100 bis 200 ergibt das eine notwendige Güte von mindestens 500 bis 1000, die im modifizierten Q -Meter leicht erreicht werden kann.

Tatsächlich konnte die Emission von Strahlung aus dem Protonenspinsystem im ganzen Frequenzbereich und bei Anregung beliebiger elektronischer

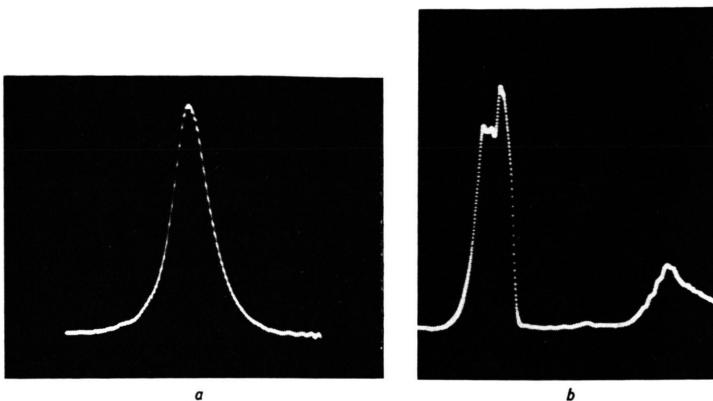


Abb. 9. Beispiele für Protonenresonanzsignale bei etwa 10 Oe; a) einfaches Emissionssignal, Modulationsamplitude 5 mOe, Ablenkgeschwindigkeit 1,5 mOe/sec; b) freie MASER-Schwingung, Erklärung im Text.

Übergänge beobachtet werden. Während Abb. 9 a ein gewöhnliches Resonanzemissionssignal darstellt, wurde in Abb. 9 b der Schwingkreis ein wenig mehr entdämpft und dabei gegenüber der Generatorfrequenz verstimmt. Das erzwungene Resonanzsignal (rechts) ist dabei verzerrt, in Resonanz treten aber freie Schwingungen der Protonenresonanzfrequenz auf, deren Schwebung mit der Generatorfrequenz sichtbar ist. Stellt man diese ab, so beobachtet man nur noch die MASER-Schwingungen, wenn Magnetfeld und Kreis aufeinander abgestimmt sind. Will man diesen Keroszillator stabil betreiben, muß eine Stabilisierung der Amplitude über das parallel zum Schwingkreis liegende Röhrensystem erfolgen. Es lassen sich dann Präzisionsmessungen des Magnetfeldes durchführen.

Vergrößerungsfaktor der Protonenpolarisation

In den Abb. 10 und 11 sind die Endergebnisse der Messungen für P/P_0 zusammengestellt und mit den im 2. Abschnitt errechneten, (25) bis (30), verglichen worden. Jeder Meßpunkt ist das Ergebnis einer Vielzahl von Einzelmessungen einschließlich der vorbereitenden Einstellungen. Die Genauigkeit der für einen Übergang ermittelten gestrichelten Meßkurve liegt bei etwa 10%, wenn auch der Fehler eines einzelnen Meßpunktes relativ zu einer bestimmten Kurve kleiner ist.

Qualitativ stimmt die Abhängigkeit der dynamischen Protonenpolarisation vom Magnetfeld recht gut mit den theoretischen Kurven überein. Das weist darauf hin, daß der Ansatz (15) für den Relaxationsmechanismus dem Problem angemessen sein dürfte. Über die Fehlertypen hinausgehende Abweichungen in den Zahlenwerten des gemessenen Vergrößerungsfaktors von dem berechneten weisen be-

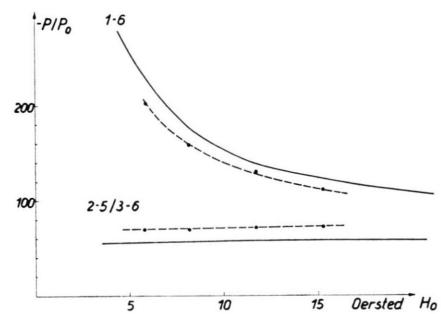


Abb. 10. Vergrößerungsfaktor der Protonenpolarisation als Funktion des Magnetfeldes (Elektronenresonanzen 1–6 bzw. 2–5/3–6 gesättigt); Vergleich der Meßpunkte mit dem berechneten Verlauf.

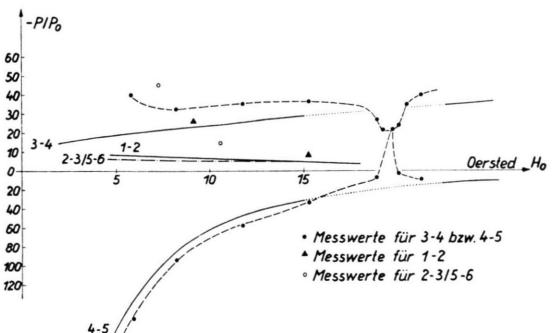


Abb. 11. Vergrößerungsfaktor der Protonenpolarisation als Funktion des Magnetfeldes (Elektronenresonanzen 3–4, 4–5, 1–2 oder 2–3/5–6 gesättigt); Vergleich der Meßpunkte mit dem berechneten Verlauf.

sonders die Kurven auf, die zur gleichzeitigen Anregung mehrerer Elektronenresonanzübergänge gehören. Es sind dies die gleichen Übergänge, deren Sättigungsverhalten schon Unregelmäßigkeiten gezeigt hatte.

Bei den schwächsten Magnetfeldwerten sind die gemessenen Vergrößerungsfaktoren von 1–2, 2–3

und 3 – 4 viel zu groß (Abb. 11). Das bedeutet aber keine Diskrepanz, sondern läßt sich leicht dadurch erklären, daß die drei Übergangsfrequenzen recht dicht zusammenfallen (vgl. Abb. 3) und jeweils alle drei Übergänge mehr oder weniger gleichzeitig angeregt werden. Aus diesem Grunde beobachtet man hier praktisch immer dynamische Kernpolarisation, wenn man irgendeine Hochfrequenz unter etwa 15 MHz einstrahlt. Je kleiner die Feldwerte, desto weniger sind die Maxima ausgeprägt.

Für $H_0 = 19,53$ Oersted fallen die elektronischen Frequenzen 3 – 4 und 4 – 5 zusammen. Da die Protonenpolarisationen bei Sättigung dieser Resonanzen

verschiedenes Vorzeichen haben, zeigen die Kurven Ausbuchtungen in Richtung geringerer Polarisation. Das stimmt qualitativ mit (29) und (30) überein, wenn auch die Theorie nichts über den Bereich dieser Abweichungen vom regelmäßigen Verlauf aussagen kann. Deshalb wurden die theoretischen Kurven nur gestrichelt gezeichnet.

Meinem Mitarbeiter, Herrn P. PARikh, möchte ich für seine Hilfe beim Aufbau des Apparates und bei einigen Messungen sowie für viele wertvolle Diskussionen aufrichtig danken. Herrn Radio- und Fernsehtechnikermeister J. HOFMANN danke ich für den Aufbau und die jeweilige Anpassung und Abstimmung der Hochfrequenzgeneratoren während der Experimente.

Zum Konversionslinienspektrum von $\text{Po}^{214}(\text{RaC})^+$

Von G. LÜHRS und C. MAYER-BÖRICKE

Aus dem Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg
(Z. Naturforschg. 15 a, 939–949 [1960]; eingegangen am 23. Juli 1960)

The conversion line spectrum of Po^{214} has been measured with a double focussing β -spectrometer in the region from 2600 to 13 500 Gauß·cm (Rn^{222} -source). The energy and absolute intensity of about 60 conversion lines—among these a number of hitherto unknown lines—has been determined.

In about 20 cases the absolute conversion coefficients of γ -transitions have been determined and compared with the tables of SLIV and BAND and/or ROSE to find out multipolarities. In some cases the K/L-ratios could also be measured and the results agree well with the conclusions drawn from the interpretation of the absolute conversion coefficients.

A tentative decay scheme for the decay $\text{Bi}^{214} \rightarrow \text{Po}^{214}$ has been established using the information about conversion lines and all other known data concerning this decay.

The endpoint energy of the RaC β -spectrum was found to be (3275 ± 15) keV.

$\text{Bi}^{214}(\text{RaC})$ zerfällt mit einer Halbwertzeit von 19,7 min¹ fast ausschließlich durch β -Übergang in $\text{Po}^{214}(\text{RaC}')$. Dabei führen etwa 80%² der β -Zerfälle in verschiedene angeregte Niveaus des Tochterkerns und geben so Anlaß zu einem linienreichen γ -Spektrum³ und zu einem entsprechend komplizierten Konversionslinienspektrum.

Eine genaue Energiebestimmung von vielen dieser Konversionslinien erfolgte u. a. durch MLADJENOVIC und SLÄTIS⁴ mit einem hochauflösenden 180°-Magnetspektrometer. Bei dieser und bei anderen Messungen⁵ wurde das Spektrum mit photographischen Platten registriert. Die photometrisch bestimmten Intensitäten der Konversionslinien sind daher recht unsicher⁴.

Genauere Intensitätsbestimmungen sind möglich, wenn man an Stelle der photographischen Nachweismethode eine Zählmethode benutzt. Messungen dieser Art⁵ haben bis jetzt nur wenige der in (II) angegebenen Linien bestätigen können. Außerdem sind in diesen Fällen die Intensitätsangaben durch statistische Fehler meist noch so unsicher, daß z. B. keine zuverlässigen K/L-Intensitätsverhältnisse bestimmt werden konnten, die man sinnvoll zu einem Vergleich mit der Theorie hätte heranziehen können. Wir haben uns deshalb, im Anschluß an eine vorangehende Arbeit⁶, zu einer Neuvermessung des Konversionslinienspektrums unter Benutzung einer Zählmethode entschlossen und dabei besonderen Wert auf möglichst kleinen statistischen Fehler der Meß-

¹ Vorgetragen auf der Physikertagung in Heidelberg am 28. 4. 1960; vgl. Phys. Verhandl. 11, 66 [1960].

² Vgl. z. B. J. M. HOLLANDER, I. PERLMAN u. G. T. SEABORG, Rev. Mod. Phys. 25, 409 [1953].

³ H. DANIEL u. R. NIERHAUS, Z. Naturforschg. 11 a, 212 [1956].

⁴ C. MAYER-BÖRICKE, Z. Naturforschg. 14 a, 609 [1959]. Diese Arbeit wird im folgenden als (I) zitiert.

⁴ M. MLADJENOVIC u. H. SLÄTIS, Ark. Fys. 8, 65 [1954]. Diese Arbeit wird im folgenden als (II) zitiert.

⁵ Ausführliche Literaturzitate sind in (I), Tab. 2, angegeben.

⁶ C. MAYER-BÖRICKE u. G. LÜHRS, Z. Naturforschg. 15 a, 103 [1960]. Bei der in dieser Arbeit in Abb. 2 mit 3968 Gauß·cm bezeichneten Linie liegt ein Beschriftungsfehler vor; der richtige B_Q -Wert ist 3982 Gauß·cm.