

Abb. 16. Äquipotentiallinienfeld eines inhomogenen CdS-Kristalls.

Elektroden Abweichungen von einer OHMSchen Charakteristik verursachen. Die Äquipotentiallinien verschieben sich in diesen Bereichen mit Richtung und Größe der angelegten Spannung.

Einige ergänzende Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden im Physics Department, Radiation and Solid States Laboratorium, University New York, durchgeführt und einer der Autoren möchte für die Unterstützung durch die kurzfristige Bereitstellung von Mitteln und Geräten Herrn Prof. Dr. H. KALLMANN und Herrn Prof. Dr. W. BRANDT herzlich danken.

Messungen der kernmagnetischen Relaxationszeiten von Flüssigkeiten im schwachen Magnetfeld. T_2 in organischen Lösungsmitteln

Von J. HAUPT und W. MÜLLER-WARMUTH

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforschg. 17 a, 405—410 [1962]; eingegangen am 19. März 1962)

Durch Kombination der erzwungenen transversalen Präzession von Protonenspins im schwachen Magnetfeld mit einer „schnellen“ Modulationsnachweistechnik lassen sich die Kernrelaxationszeiten auf einfache und empfindliche Weise messen. Für eine Reihe von reinen Flüssigkeiten, die als Lösungsmittel für freie Radikale eine Rolle spielen, werden T_2 -Werte bei $H_0 = 15$ Oersted, $H_1 = 0,7$ m Oe und einer Temperatur von 20°C angegeben.

Für die magnetische Kernresonanzspektroskopie spielt die Messung der Relaxationszeiten T_1 und T_2 eine bedeutende Rolle. Diese Zeitkonstanten sind ein Maß für den Übergang der Kernmagnetisierungs-komponenten ins Gleichgewicht und bestimmen wesentlich Form und Stärke der Resonanzsignale. Wenn sich die Untersuchungsprobe in einem magnetischen Gleichfeld $H_z = H_0$ befindet, so charakterisiert T_1 die exponentielle Annäherung von M_z an den thermischen Gleichgewichtswert

$$M_0 = \chi_0 H_0 \quad (1)$$

(Kernsuszeptibilität χ_0) nach Einschalten des Magnetfeldes und T_2 den exponentiellen Abfall von M_x und M_y . Für die Messung von T_2 besteht die Schwierigkeit, daß sich Inhomogenitäten des Magnetfeldes scheinbar ähnlich auf den Zerfall der Transversalmagnetisierung auswirken, wie die die Lebensdauer von Spinzuständen begrenzenden typischen Probeneigenschaften, die studiert werden sollen. Man ist

deshalb im allgemeinen auf Meßverfahren angewiesen, die diesen Einfluß ausschalten, wie Spin-Echos¹ oder erzwungene transversale Präzession^{2,3}. Bei der zweiten für die Messung längerer Relaxationszeiten in Flüssigkeiten zu bevorzugenden Methode wird der Magnetisierungsvektor in die zum äußeren Magnetfeld senkrechte Ebene gedreht und dann der Abfall in Gegenwart eines gegenüber den Feldinhomogenitäten starken hochfrequenten Wechselfeldes gemessen, das in Frequenz und Umlaufssinn der Larmorfrequenz der untersuchten Kerne entspricht. Der Kernmagnetisierungsvektor wird entweder durch einen 90° -Impuls² oder durch Abstoppen eines schnellen adiabatischen Durchganges in Resonanzmitte³ in die x, y -Ebene gekippt, nachdem er sich durch genügend langen Aufenthalt der Probe im Magnetfeld in z -Richtung aufgebaut hat. In der vorliegenden Arbeit wird eine abgewandelte Methode zur Messung der Relaxationszeiten auch in schwachen Magnetfeldern beschrieben und an Hand von

¹ E. HAHN, Phys. Rev. **80**, 580 [1950]. — H. Y. CARR u. E. M. PURCELL, Phys. Rev. **94**, 630 [1954]. — S. MEIBOOM u. D. GILL, Rev. Sci. Instrum. **29**, 688 [1958].

² J. SOLOMON, C. R. Acad. Sci., Paris **248**, 92 [1959].

³ G. BONERA, L. CHIODI, L. GIULOTTO u. G. LANZI, Nuovo Cim. **14**, 119 [1959].



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

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

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

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

Beispielen demonstriert, die nicht nur wesentlich kleineren Aufwand als die Verfahren ² und ³ erfordert, sondern außerdem eine Reihe weiterer Vorteile besitzt. Die Verbindung von erzwungener transversaler Präzession mit der schnellen Modulations-Nachweisteknik ⁴ gestattet es, die Relaxationszeiten mit einem beliebigen Kernresonanzspektrometer zu messen.

Die in Anm. ³ ausführlich beschriebene T_2 -Messung mittels erzwungener transversaler Präzession benötigt zur Erfassung der mit dem Hochfrequenzfeld in Phase befindlichen Magnetisierungskomponente eine BLOCHSche Zweispulenordnung bzw. ein Brückennachweisverfahren mit direkt gekoppelten Verstärkern, welche bei kleinen Änderungen des Gleichgewichtes stark driften. Damit der schnelle Durchgang wirklich genau in Resonanz angehalten und eine Präzisionsmessung von T_2 möglich wird, mußte ein komplizierter Diskriminatorkreis vorgesehen werden. Die Gegenwart einer „schnellen Modulation“ gestattet in der vorliegenden Arbeit indessen die Verwendung eines empfindlichen, auf den Nachweis von Kernresonanzabsorption beschränkten entdämpften Q-Meters ⁵ mit phasenempfindlichem Detektor. Aus diesem Grunde können die Messungen trotz der $H_0^{3/2}$ -Abhängigkeit des Signal-Rausch-Verhältnisses in einem nur mit Luftspulen erzeugten Magnetfeld erfolgen, in welchem die Resonanzeinstellung ohne zusätzlichen Aufwand reproduzierbar möglich ist. Weil das schwache Feld im allgemeinen homogener ist, kommt man mit sehr kleinen Hochfrequenzfeldern aus. Es läßt sich damit T_2 für kleinste Feldwerte angeben.

Die Möglichkeit einer Messung der Relaxationszeiten im starken und im schwachen Magnetfeld besitzt darüber hinaus ein prinzipielles Interesse für die Überprüfung der Theorie der Kernrelaxation in Flüssigkeiten. Denn im gleichen Arbeitsgang kann – wenn auch mit geringerer Empfindlichkeit – T_1 gemessen werden, indem man der Kernmagnetisierung vor dem Resonanzdurchgang mehr oder weniger Zeit gibt sich aufzubauen. Schließlich interessiert das Relaxationsverhalten von schwach konzentrierten freien Radikal-Lösungen, bei denen sich der OVERHAUSER-Polarisationseffekt zu einer beträchtlichen Empfindlichkeitssteigerung ausnutzen läßt.

Beschreibung der Methode

Die Flüssigkeitsprobe mit Atomkernen, die ein gyromagnetisches Verhältnis γ besitzen und deren Relaxationszeiten T_1 und T_2 bestimmt werden sollen, befindet sich in einem Magnetfeld

$$\begin{aligned} H_z &= H_0 + h + H_m \cos \omega_m t, \\ H_x &= 2 H_1 \cos \omega_0 t, \\ H_y &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Es bedeuten: ω_0 die Resonanzfrequenz γH_0 , h die Abweichung des Gleichfeldes von Resonanz und ω_m bzw. H_m Frequenz und Amplitude der schnellen Modulation. Wenn T_2^* die für die Linienbreite verantwortliche „Relaxationszeit“ (unter Einschluß der Feldinhomogenitäten) bezeichnet, so muß gelten

$$\omega_m, \gamma H_m \gg (1/T_2^*).$$

Die Inhomogenitätsbreite im benutzten Magnetfeld beträgt etwa $\delta H_0 = 0,12$ mOe oder $T_2^* = 0,3$ sec. Transversale Relaxationszeiten, die dagegen kurz sind, werden direkt aus der Linienbreite bestimmt. Für längere T_2 wird ein Wert $h = h^*$ außerhalb der Zentrallinie eingestellt, genügend lange (gegenüber T_1) gewartet, bis sich eine starke Kernmagnetisierung aufgebaut hat, und dann schnell adiabatisch in die Zentralresonanz ($h = 0$) hineingegangen. Nahezu der volle Magnetisierungsvektor wird somit in die Transversalebene gebracht, wo er in Phase mit H_1 präzediert. Dieses Wechselfeld ist stark genug, um auch bei Feldinhomogenitäten die infinitesimalen Anteile mit verschiedener Frequenz umlaufender Kernspins zu synchronisieren. Der Abfall der Magnetisierung liefert daher das echte T_2 . Folgende weitere Bedingungen müssen erfüllt werden: für das HF-Feld

$$H_1 J_0(x) \gg \delta H_0, \quad (3a)$$

für die Gleichfeldänderung beim Hineingang in Resonanz

$$\frac{1}{T_2} \ll \left| \frac{1}{H_1 J_0(x)} \right| \frac{dh}{dt} \ll |\gamma H_1 J_0(x)|. \quad (3b)$$

Das Auftreten von $J_0(x)$, der BESSEL-Funktion 0-ter Ordnung vom Argument $x = \gamma H_m / \omega_m$ erklärt sich aus der Verwendung der Feldmodulation ⁴. Die für das Zustandekommen einer Zentralresonanz um $h = 0$ herum bzw. der ersten Seitenresonanz um

⁴ W. MÜLLER-WARMUTH u. P. PARIKH, Z. Naturforschg. **16a**, 1063 [1961].

⁵ W. MÜLLER-WARMUTH u. P. SERVOZ-GAVIN, Z. Naturforschg. **13a**, 194 [1958].

$h = \pm \omega_m / \gamma$ herum verantwortlichen Hochfrequenzfeldstärken sind dabei nämlich $H_1 J_0(x)$ bzw. $H_1 J_1(x)$.

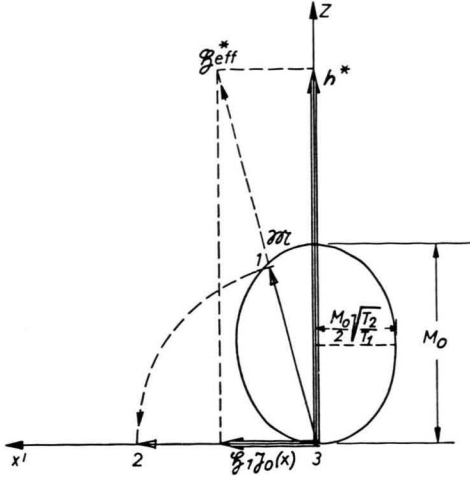


Abb. 1. Bewegungsablauf des makroskopischen Kernmagnetisierungsvektors im mitrotierenden Koordinatensystem. Die y' -Komponente ist durch das starke H_1 -Feld weggesättigt. Beim langsamen Durchgang bewegt sich die Vektorspitze auf der Ellipse. Beim schnellen adiabatischen Hineingang wird die Magnetisierung in die Beobachtungsebene gekippt. Weitere Erklärung im Text.

Abb. 1 zeigt den Bewegungsablauf der Kernmagnetisierung \mathcal{M} in einem mit der Frequenz ω_0 rotierenden Koordinatensystem. Wegen der benachbarten Seitenbänder läßt man die Anfangsmagnetisierung sich in einer Richtung „1“ aufbauen, die nicht genau in z -Richtung zeigt. \mathcal{M} hat also eine kleine Komponente u in x' -Richtung. Die Komponente v in y' -Richtung ist infolge des starken H_1 -Feldes praktisch weggesättigt. Der adiabatische Hineingang in die Zentralresonanz läßt \mathcal{M} dem effektiven Feld $\vec{\mathcal{H}}_{\text{eff}} = \vec{h} + \vec{\mathcal{H}}_1 J_0$ folgen. In Resonanz, Stellung „2“, ist $h = 0$. Von „2“ nach „3“ verkürzt sich der Vektor mit der Zeitkonstanten T_2 . In „3“ ist u gleich Null, durch Sättigung ist M_z fast Null und v sehr klein. Wenn der Magnetfeldwert wieder auf h^* (Stellung „1“) zurückgenommen wird, wächst \mathcal{M} wieder aus der Sättigung heraus. Ein Maß für T_1 erhält man durch Beobachtung der Anfangsamplituden in „2“ als Funktion der Wartezeit in „1“.

Für eine präzise und getrennte Messung der Relaxationszeiten muß neben den Bedingungen (3 a)

und (3 b) sichergestellt sein, daß \mathcal{M} in Anfangsstellung „1“ wirklich in Richtung des effektiven Feldes zeigt, dem es beim Umkippen folgt, und daß Beimengungen der anderen Relaxationszeit in der Meßkurve vernachlässigbar sind. Aus den Bloch'schen Gleichungen⁶ für die Zentralresonanz⁷

$$\begin{aligned} \dot{u} - \gamma h v + (u/T_2) &= 0, \\ \dot{v} + \gamma h u - \gamma H_1 J_0 M_z + (v/T_2) &= 0, \\ \dot{M}_z + \gamma H_1 J_0 v + (M_z - M_0)/T_1 &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

ergibt sich stationär für Stellung „1“ von Abb. 1, wenn zur Erfüllung von (3) gilt

$$\gamma^2 H_1^2 J_0^2(x) T_1 T_2 \gg 1: \quad (5)$$

$$v_0 \ll u_0, \quad M_{z0} \quad \text{und}$$

$$\frac{u_0}{M_{z0}} = \frac{\gamma^2 h^* H_1 J_0(x) T_2^2}{1 + \gamma^2 h^{*2} T_2^2} \approx \frac{H_1 J_0(x)}{h^*} \quad (6a)$$

sowie

$$M \approx \sqrt{u_0^2 + M_{z0}^2} \approx \frac{\sqrt{1 + (H_1^2 J_0^2/h^{*2})}}{1 + (H_1^2 J_0^2/h^{*2}) (T_1/T_2)} M_0. \quad (6b)$$

Das bedeutet: die Anfangseinstellung $h = h^*$ muß erfüllen

$$\gamma^2 h^{*2} T_2^2 \gg 1, \quad (7)$$

eine Forderung, die mit

$$\gamma^2 h^{*2} \ll \omega_m^2 \quad (8)$$

in Einklang zu bringen ist (das erste Seitenbandsignal darf nicht stören).

Für die T_1 -Messung aus $M(t)$, dem Betrag von \mathcal{M} zur Zeit t Sekunden nach der Zurückstellung des Magnetfeldes von $h = 0$ auf h^* ergibt sich aus (4) unter der Voraussetzung $u(t), M_z(t) \gg v(t)$ die Zeitabhängigkeit

$$\begin{aligned} \frac{dM(t)}{dt} &= - \frac{h^{*2}}{H_1^2 J_0^2(x) + h^{*2}} \frac{M(t)}{T_1} \\ &\quad - \frac{H_1^2 J_0^2(x)}{H_1^2 J_0^2(x) + h^{*2}} \frac{M(t)}{T_2} + \frac{h^* M_0}{\sqrt{H_1^2 J_0^2(x) + h^{*2}}} \frac{1}{T_1}. \end{aligned}$$

$M(t)$ wächst also von praktisch Null mit der Zeitkonstanten

$$\frac{1}{\tau} = \frac{h^{*2}}{H_1^2 J_0^2 + h^{*2}} \cdot \frac{1}{T_1} + \frac{H_1^2 J_0^2(x)}{H_1^2 J_0^2(x) + h^{*2}} \frac{1}{T_2} \quad (9)$$

auf einen Maximalwert $M(\infty)$, der durch (6 b) gegeben ist.

⁶ F. Bloch, Phys. Rev. **70**, 464 [1946].

⁷ Wegen des dauernd vorhandenen H_1 -Feldes nach (3 a) tritt die Gleichfeldinhomogenität in keiner der folgenden Beziehungen mehr in Erscheinung.

Der Fehler schließlich, der bei der T_2 -Messung entsteht, wenn der adiabatische Durchgang nicht genau in Resonanz angehalten wird, ist bereits in der Literatur angegeben worden⁸.

Apparat und experimentelle Durchführung

Die wesentlichen Bestandteile des Kernresonanzspektrometers für schwache Magnetfelder wurden bereits in einem anderen Zusammenhang beschrieben⁸. Inzwischen wurden einige Verbesserungen eingeführt, vor allem was die Empfindlichkeit anbetrifft. Zur Messung von T_1 und T_2 finden zusätzlich ein Modulationsgerät, das gleichzeitig die für den adiabatischen Durchgang erforderlichen Feldänderungen und die Modulation erzeugt, und ein geeignetes Nachweissystem Verwendung. Das Probenvolumen beträgt 10 ml. Abb. 2 zeigt das Blockschaltbild der Anordnung, Abb. 3 die Schaltung des Modulationsgerätes. Dieses ist im Prinzip ein Stromregler, auf den Wechsel- und Gleichfeldänderungen als Sollwert gegeben werden. Dadurch wird höchste Präzision erreicht. Im Wechselspannungspfad können Phase und Amplitude der schnellen Modulation, im Gleichspannungspfad Hub und Zeitkonstante für die adiabatische Feldänderung eingestellt werden. Der phasenempfindliche Detektor arbeitet mit kleinen Zeitkonstanten (0,03 und 0,3 sec). Er steuert einen Oszillographen mit Bildspeicherung⁹, auf dem der exponentielle

Abfall der Kernmagnetisierung direkt erscheint und über Tage festgehalten werden kann. Die Zeitmessung erfolgt durch Dunkelsteuerung mit einer bekannten Frequenz, die Amplitudenmessung mit Hilfe bekannter einblendbarer Spannungen. Zur Kontrolle von Kernresonanz- und Modulationsphaseneinstellung wird auf einem zweiten Oszillographen die Lissajous-Figur zwischen Signal- und Vergleichsspannung beobachtet. Zur Sicherstellung der während des Meßvorganges erforderlichen Stabilität des mit HELMHOLTZ-Spulen erzeugten Gleichfeldes dient ein elektronischer Regler mit einer Stromkonstanz von fast $1 : 10^6$ (s. Anm.¹⁰). Äußere Magnetfeldstörungen sind auszuschalten.

Die Modulationsfrequenz ω_m wird zum Vermeiden von Modulationsbrumm und besonders, damit man h^* in (6 b), (7) und (9) trotz (8) groß genug machen kann, möglichst hoch gewählt. Andererseits erscheinen die Signale als Amplitudenmodulation der relativ niedrigen Protonenresonanzfrequenz. Zur höchsten Empfindlichkeit will man im Q-Meter eine schmale Durchlaßkurve einstellen⁵. Die durch die Amplitudenmodulation bedingten Seitenfrequenzen dürfen aber noch nicht wesentlich geschwächt werden. Aus diesen Gründen wurde bei $\omega_m = 2\pi \cdot 130$ Hz gearbeitet. Die günstigste Einstellung der Modulation ist aus der betreffenden Originalarbeit⁴ zu ersehen.

Die experimentell eingestellten Parameter übersieht man am besten aus einem langsamen Resonanzdurchgang, Abb. 4, unter den gleichen Bedingungen, mit denen die Relaxationszeitmessungen erfolgen. Aus dem

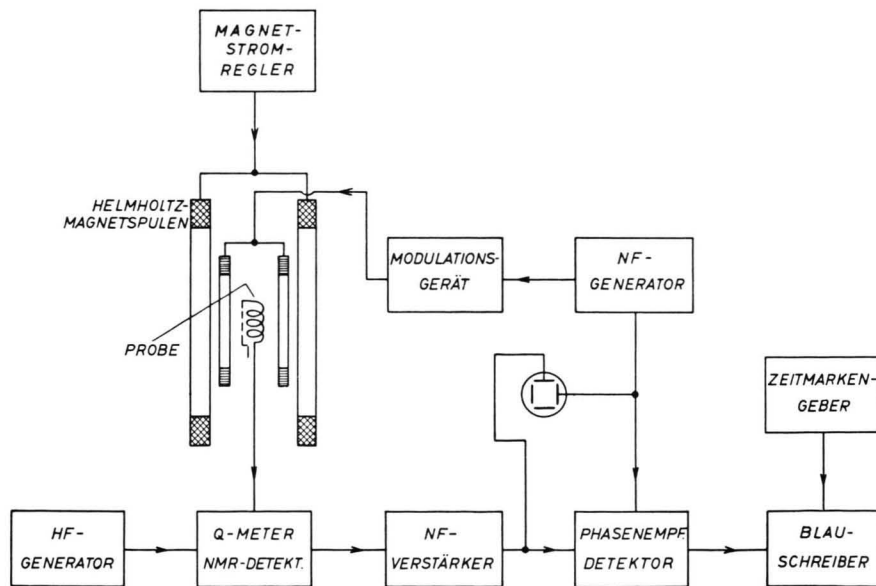


Abb. 2. Blockschaltbild der Meßanordnung.

⁸ W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforschg. **15 a**, 927 [1960].

⁹ „Blauschreiber“ von Firma Wandel und Goltermann, Reutlingen.

¹⁰ J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. angew. Phys. **13**, 348 [1961].

	T_2 (sec)		Literaturwerte	
	an Luft	entgast	T_2 (sec)	T_1 (sec)
Wasser	2,3	3,0	2,7 (0,7; 25°) ¹¹ 2,7 (0,5; 20°) ¹³ 3,1 (1650 ; 23°) ¹⁴ 2,65 (6500 ; 24°) ¹⁵	3,6 (250; 25°) ¹¹ 3,2 (1650; 23°) ¹⁴ 3,3 (6500; 24°) ¹⁵
Benzol	3,1	11	11 (0,7; 25°) ¹¹ 16 (0,5; 20°) ¹³ 10 (7000;) ¹⁶ 18,5 (6500; 24°) ¹⁵	18 (250; 250°) ¹¹ 19 (1650; 20°) ¹⁷ 18,5 (6500; 24°) ¹⁵
Aceton	3,7	10	—	15 (1650; 20°) ¹⁷
Methanol	2,5	5,8	2,5 (0,7; 25°) ¹¹ 6,5 (1650; 22°) ¹⁴	2,5—8,5 (250; 25°) ¹¹ 7,5 (1650; 22°) ¹⁴
Äthanol	1,7	2,9	2,3 (0,7; 25°) ¹¹ 3,1 (1650; 22°) ¹⁴	2,2 (250; 25°) ¹¹ 3 (1650; 22°) ¹⁴
Äther	4,1	11	—	14,5 (1650; 20°) ¹⁷
Dioxan	2,6	4,0	—	—
Dimethylglykol	3,1	6,8	—	—
Tetrahydrofuran	3,3	12	—	—

Tab. 1. Gemessene T_2 -Werte für verschiedene organische Flüssigkeiten ($H_0=15$ Oe, $H_1=7$ mOe, $t=20$ °C) und Vergleichswerte aus der Literatur (die Klammerangaben beziehen sich auf das jeweils benutzte Magnetfeld und die Temperatur).

eine Temperatur von 20 °C. Die Empfindlichkeit der T_1 -Messung reichte in den meisten Fällen nicht aus, eine verbesserte Apparatur ist in Vorbereitung. Daher wurden zum Vergleichen die von anderen Autoren in größerer Zahl veröffentlichten T_1 -Werte herangezogen. Um sicherzustellen, daß die nicht zum ersten Mal beobachteten Abweichungen¹¹ der beiden Relaxationszeiten voneinander nicht auf den Einfluß kleiner Reste von paramagnetischen Gasen zurückzuführen sind, wurden besonders beim Benzol eine Reihe verschiedener Methoden zur Entgasung erprobt. Die Meßergebnisse erwiesen sich jedoch als reproduzierbar. Nach der Theorie¹² erwartet man $T_1=T_2$, da die Korrelationszeiten τ_c in der Größenordnung 10^{-10} bis 10^{-12} sec liegen und $\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$

ist. Als mögliche Erklärung könnte eine genügend langsam schwankende Skalkopplung zwischen den Protonenspins in Frage kommen. Damit ist allerdings noch nicht die Abweichung zu den Ergebnissen erklärt, die direkt aus der Linienbreite im Erdfeld erhalten wurden¹³. Diese weist auf eine H_1 -Abhängigkeit hin. Die T_2 -Werte der ersten Spalte, bei dem sich die Flüssigkeiten in Gleichgewicht mit der atmosphärischen Luft befanden, weichen nicht viel voneinander ab, außerdem ist hier $T_1 \approx T_2$. Wesentlicher Relaxationsmechanismus ist dabei in allen Lösungsmitteln die Wechselwirkung der Protonenspins mit den gelösten O_2 -Molekülen. Zur weiteren Diskussion sind genauere Vergleichsmessungen von T_1 und T_2 vorgesehen.

¹¹ J. G. POWLES u. D. CUTLER, Nature, Lond. **184**, 1123 [1959] und 8. Coll. Ampere **12**, 135 [1959].

¹² J. SOLOMON, Phys. Rev. **99**, 559 [1955]. — R. KUBO u. K. TOMITA, J. Phys. Soc., Japan **9**, 888 [1954]. — J. SOLOMON u. N. BLOEMBERGEN, J. Chem. Phys. **25**, 261 [1956].

¹³ G. HOCHSTRASSER, Helv. Phys. Acta **34**, 189 [1960].

¹⁴ G. BONERA, L. CHIODI, G. LANZI u. A. RIGAMONTI, Nuovo Cim. **17**, 198 [1960].

¹⁵ J. SOLOMON, J. Phys. Rad. **20**, 768 [1959].

¹⁶ S. MEIBOOM u. D. GILL, Rev. Sci. Instrum. **29**, 688 [1958].

¹⁷ G. CHIAROTTI, G. CHRISTIANI u. L. GIULOTTO, Nuovo Cim. **1**, 863 [1955].