

eine Phasenumwandlung zurückführen, ist nach unseren Messungen der Temperaturabhängigkeit der beiden Resonanzfrequenzen von Sb¹²¹ in dieser Substanz nicht vorhanden. Er kann einfach durch einen Sprung von Sb(I) auf Sb(II) erklärt werden (Abb. 1).

Wir haben die Proben sowohl wie GRETCHISKIN nach BRIDGMAN-STOCKBARGER als auch durch Zonen-

schmelze hergestellt. Bei der Zonenreinigung wurden farblose, im anderen Fall violette oder grünliche Kristalle erhalten. Die Meßergebnisse für die verschiedenen Proben unterscheiden sich nicht.

Herrn Professor WITTE danken wir für Diskussionen, dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung für eine Sachbeihilfe.

Zur Messung langer transversaler kernmagnetischer Relaxationszeiten

Von R. HAUSSER und F. NOACK

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforsch. **19 a**, 1521—1526 [1964]; eingegangen am 15. September 1964)

Measurements of long transversal nuclear magnetic relaxation times T_2 exceeding 0.05—0.5 sec in low viscosity liquids are performed in most cases with the CARR-PURCELL-method³, as improved by GILL and MEIBOOM². The latter furnishes a compensating effect against maladjustments of the pulse lengths t_i in the CARR-PURCELL sequence, brought about by a $\pi/2$ phase shift of the radio frequency during the first pulse. This effect is investigated theoretically and experimentally for the second echo of a pulse sequence, where the compensation first occurs. For this purpose the influence of pulse lengths t_i , of the relaxation times T_1 and T_2 , and of deviations from resonance $\Delta\omega$ is calculated explicitly. The results show that the $\pi/2$ phase shift necessary for the GILL-MEIBOOM method can be replaced by a small resonance shift. The effect of radiation damping is demonstrated experimentally.

Das mit nur zwei Hochfrequenzimpulsen arbeitende HAHNSche Spinechoverfahren¹, die sogenannte $90^\circ - 180^\circ$ -Folge, ist in niederviskosen Flüssigkeiten, wie Wasser, Benzol etc., wegen der raschen Diffusion der Moleküle im inhomogenen Magnetfeld H_0 meist nur zur Messung von transversalen Relaxationszeiten T_2 unterhalb 0,05 bis 0,5 sec anwendbar. Die obere Grenze wird durch den Diffusionskoeffizienten der Substanz und durch die Homogenität des verwendeten Magneten bestimmt. Von den zur Vermeidung dieses Diffusionseinflusses vorgeschlagenen impuls technischen Verfahren wird meist die von GILL und MEIBOOM² verbesserte Methode von CARR und PURCELL³ benutzt (wegen weiterer Möglichkeiten vgl. ^{4, 5}). Dabei wird ein zum konstanten Gleichfeld H_0 senkrechttes Hochfrequenzfeld durch eine $90^\circ - 180^\circ - 180^\circ - \dots$ -Impulsfolge amplitudenmoduliert und während des 90° -Impulses zusätzlich um $\pi/2$ phasenmoduliert². Während durch die Amplitudenmodulation der Einfluß der Diffusion auf den Zerfall der transversalen Magnetisierung elimi-

niert wird³, führt die Phasenverschiebung zu einer Kompensation der Meßfehler, welche durch falsche Einstellung der 180° -Impulse entstehen. Diese Justierfehler sind wegen der Inhomogenität und Inkonsistenz des Hochfrequenzfeldes sowie der begrenzten Einstellgenauigkeit der Impulslängen nie ganz vermeidbar.

Dieser Kompensationseffekt ist aus dem von GILL und MEIBOOM² angegebenen Vektormodell anschaulich, aber nur qualitativ zu erkennen. In der vorliegenden Arbeit wird er am zweiten Echo der Echoserie, wo er zum ersten Mal auftritt, quantitativ untersucht.

1. Ergebnisse

Nach drei Hochfrequenzimpulsen treten i. allg. vier verschiedene Echos auf⁶, die in Abb. 1 schematisch dargestellt sind. Für den Kompensationseffekt ist bei den unten genannten Voraussetzungen nur die Interferenz zweier Echos verantwortlich, nämlich

¹ E. L. HAHN, Phys. Rev. **80**, 380 [1950].

² D. GILL u. S. MEIBOOM, Rev. Sci. Instrum. **29**, 688 [1958].

³ H. J. CARR u. E. M. PURCELL, Phys. Rev. **94**, 630 [1954].

⁴ A. SHEV u. R. E. NORBERG, Rev. Sci. Instrum. **31**, 508 [1960].

⁵ H. PURSEY, Proc. Phys. Soc., Lond. **78**, 808 [1961].

⁶ A. LÖSCHE, Kerninduktion, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957.



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 digitized 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.

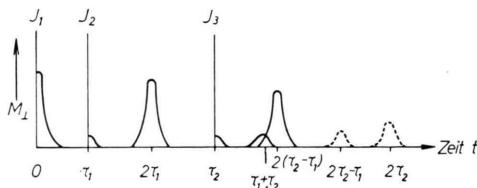


Abb. 1. Schematische Darstellung der bei Anwendung von drei Impulsen $J_1 - J_3$ auftretenden Kernsignale.

die Überlagerung des aus dem 1. Echo durch den 3. Impuls erzeugten Signals (Hauptecho) zur Zeit $2(\tau_2 - \tau_1)$ mit dem stimulierten Echo (Kompensationsecho) zur Zeit $\tau_1 + \tau_2$. Diese beiden Echos werden nach dem üblichen Verfahren^{6, 7} der sukzessiven Anwendung der BLOCHSchen Gleichungen berechnet.

$$M_{\perp} = \frac{1}{4} \left\{ B_1^2 A_2^2 A_3^2 \exp \left\{ \frac{-(t-2(\tau_2-\tau_1))^2}{T_3^2} \right\} + 4 B_1^2 B_2^2 B_3^2 \exp \left\{ 2(\tau_2-\tau_1) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right\} \exp \left\{ \frac{-(t-(\tau_1+\tau_2))^2}{T_3^2} \right\} \right. \\ \left. \pm 4(C \cos(2\varphi_1 - \varphi_2) + D \sin(2\varphi_1 - \varphi_2)) \exp \left\{ (\tau_2-\tau_1) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right\} \right. \\ \left. \cdot \exp \left\{ \frac{-(t-2(\tau_2-\tau_1))^2}{2T_3^2} \right\} \exp \left\{ \frac{-(t-(\tau_1+\tau_2))^2}{2T_3^2} \right\}^{1/2} \cdot e^{-t/T_2} \right\}$$

mit $A_i = (1 - \cos \bar{\alpha}_i) / (1 + \bar{u}^2); B_i = \sqrt{2} \bar{u}^2 (1 - \cos \bar{\alpha}_i) + \sin^2 \bar{\alpha}_i / (1 + \bar{u}^2);$

 $C = A_2 A_3 \left\{ -\left(\bar{u}^2 A_2 A_3 + \frac{\sin \bar{\alpha}_2 \sin \bar{\alpha}_3}{1 + \bar{u}^2} \right) E^2 + \frac{2 \bar{u}^2}{1 + \bar{u}^2} A_1 \sin \bar{\alpha}_1 (A_2 \sin \bar{\alpha}_3 - A_3 \sin \bar{\alpha}_2) \right\};$
 $D = \frac{\bar{u}}{\sqrt{1 + \bar{u}^2}} A_2 A_3 \left\{ (A_2 \sin \bar{\alpha}_3 - A_3 \sin \bar{\alpha}_2) E^2 + 2 A_1 \sin \bar{\alpha}_1 \left(\bar{u}^2 A_2 A_3 + \frac{\sin \bar{\alpha}_2 \sin \bar{\alpha}_3}{1 + \bar{u}^2} \right) \right\};$
 $E = \sqrt{2} \bar{u}^2 \cos \bar{\alpha}_1 (1 - \cos \bar{\alpha}_1) + \sin^2 \bar{\alpha}_1 / (1 + \bar{u}^2); \bar{u} = \Delta\omega / \gamma H_1; \Delta\omega = \gamma H_0 - \omega;$
 $\bar{\alpha}_i = \alpha_i \sqrt{1 + \bar{u}^2} = \gamma H_1 \sqrt{1 + \bar{u}^2} \cdot t_i; \quad \varphi_1 = \Delta\omega \cdot \tau_1; \quad \varphi_2 = \Delta\omega (\tau_2 - \tau_1) \quad (i = 1, 2, 3).$. (1)

Dabei bedeuten: M_{\perp} : Amplitude der Transversalmagnetisierung, die durch Überlagerung von Haupt- und Kompensationsecho entsteht; τ_1, τ_2 : Impulsabstände nach Abb. 1; T_1, T_2 : Relaxationszeiten; T_3 : für die GAUSSsche Inhomogenitätsverteilung des Gleichfelds charakteristische Zeit⁶; γ : gyromagnetisches Verhältnis der Kerne; H_1 : Hochfrequenzamplitude; H_0 : Gleichfeld; ω : Senderfrequenz; $t_i (i = 1, 2, 3)$: Dauer der Hochfrequenzimpulse.

Das positive Vorzeichen des dritten Terms gilt für das CARR-PURCELL-Verfahren (im folgenden abgekürzt CP), also ohne Phasenverschiebung beim 1. Impuls, das negative Vorzeichen für das GILL-MEIBOOM-Verfahren (GM), also mit $\pi/2$ Phasenverschiebung beim 1. Impuls.

Gl. (1) lässt sich abgekürzt schreiben:

$$M_{\perp} = (H^2 + K^2 - 2HK \cos \beta)^{1/2}, \quad (2)$$

H und K sind dabei die Amplituden der Transversalmagnetisierung von Haupt- und Kompensationsecho,

Dabei werden Diffusionsglieder nicht berücksichtigt, Relaxationsglieder und Inhomogenitäten des Gleichfelds während der Hochfrequenzeinstrahlung vernachlässigt, die Impulslängen als sehr klein gegenüber den Impulsabständen angenommen und Inhomogenitäten des Hochfrequenzfeldes zunächst ausgeschlossen. Vorausgesetzt wird ferner, daß die Impulsabstände und die Feldinhomogenität des Gleichfelds so gewählt sind, daß sich keine weiteren Echos und Signalabfälle mit den beiden interessierenden Echos vermischen, insbesondere nicht der Signalabfall nach dem dritten Impuls. Das Hochfrequenzfeld ist kohärent.

Das Ergebnis der sehr umfangreichen, wenn auch grundsätzlich einfachen Rechnung ist:

$\cos \beta$ der Winkel zwischen H und K . Das Vorzeichen des dritten Terms ist ein Maß dafür, ob die Magnetisierungsvektoren der beiden Echos einen spitzen oder einen stumpfen Winkel miteinander bilden, d. h. sich im wesentlichen addieren oder subtrahieren. Darauf beruht der Kompensationseffekt.

Gl. (1) soll im folgenden Kapitel auf einige experimentell interessierende Spezialfälle hin untersucht werden.

2. Auswertung und Vergleich mit dem Experiment

a) Verhalten der Magnetisierung in Resonanz, $\Delta\omega = 0$

Bisher wurde die CP- und die GM-Methode meist in Resonanz angewandt und eine exakte Justierung der Impulsabstände angestrebt, d. h. der Abstand zwischen dem 1. und dem 2. Impuls wurde halb so

⁷ G. LAUKIEN, Z. Naturforschg. **11a**, 222 [1956].

groß eingestellt wie der Abstand zwischen dem 2. und dem 3. Impuls. Dann erscheinen Haupt- und Kompensationsecho zur selben Zeit. Für diesen Fall ergibt sich mit $\bar{u} = 0$, $\tau_1 = \frac{1}{3} \tau_2$, $\alpha_2 = \alpha_3 = \alpha$ und $\varphi_2 = 2\varphi_1$ aus Gl. (1) :

$$M_{\perp} = \frac{1}{2} \sin \alpha_1 \left(\frac{1}{2} (1 - \cos \alpha)^2 \right. \\ \left. \mp \sin^2 \alpha \cdot \exp \left\{ 2 \tau_1 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right\} \right) \\ \cdot \exp \left\{ -t/T_2 \right\} \cdot \exp \left\{ -(t - 4\tau_1)^2/(2T_3^2) \right\}. \quad (3)$$

Das Vorzeichen der Wurzel auf der linken Seite von Gl. (3) ist – wie auch im folgenden – stets so gewählt, daß der Maximalwert der Transversalmagnetisierung +1 wird. Der erste Term stellt das Hauptecho, der zweite das Kompensationsecho dar, die beiden Vorzeichen gelten jeweils für CP- oder GM-Verfahren. Bei exakt auf 180° justierter Impulslänge des 2. und 3. Impulses hat das Hauptecho seinen Maximalwert, während das Kompensationsecho verschwindet. Bei fehlerhaft justierten Impulsen ist das Kompensationsecho von Null verschieden und verkleinert (CP-Verfahren) oder vergrößert (GM-Verfahren) das Hauptecho, verstärkt oder verhindert also dessen Abnahme. Entwickelt man Gl. (3) – der Einfachheit halber für $T_1 = T_2$ – für kleine Fehljustierungen $x = \pi - \alpha$ in eine TAYLOR-Reihe um $\alpha_0 = \pi$, so erhält man für das CP-Verfahren:

$$M_{\perp} = \sin \alpha_1 (1 - x^2 + \frac{1}{48} x^4 - \dots) e^{-t/T_2} \\ \cdot \exp \left\{ \frac{-(t - 4\tau_1)^2}{2T_3^2} \right\}$$

bzw. für das GM-Verfahren

$$M_{\perp} = \sin \alpha_1 (1 - \frac{3}{48} x^4 + \dots) e^{-t/T_2} \cdot \exp \left\{ \frac{-(t - 4\tau_1)^2}{2T_3^2} \right\} \quad (4)$$

Diese Entwicklungen zeigen, daß unter den genannten Voraussetzungen die $\pi/2$ -Phasenverschiebung den Justierfehler der Impulslänge in zweiter Ordnung korrigiert, es verbleiben Terme in vierter und höherer Ordnung. Wichtig ist, daß die oben genannte Bedingung $\tau_1 = \frac{1}{3} \tau_2$ eingehalten wird, da sonst die beiden Echos nicht zur gleichen Zeit auftreten und somit nicht zur Kompensation von Justierfehlern interferieren können.

⁸ Von diesem sehr einfachen Justierverfahren für die Impulslängen wurde oft Gebrauch gemacht, es ist einer Messung der Abstände auf dem Oszillographen weit überlegen und einer elektronischen Messung mit Frequenzzählern etwa gleichwertig.

Die Bildfolge in Abb. 2 a – e zeigt diesen Sachverhalt im Experiment. In Abb. 2 a sind zunächst Haupt- und Kompensationsecho durch Fehljustierung der Impulslängen voneinander getrennt, und zwar zur besseren Beobachtung in einem sehr inhomogenen Magnetfeld. Die Abstandsjustierung $\tau_1 = \frac{1}{3} \tau_2$ ist erreicht, wenn man die beiden Echos zur Deckung bringt. Ist dies geschehen, so kann man zur Messung in ein homogenes Feld übergehen, in der die Echobreite etwa den Raum zwischen beiden 180° -Impulsen füllt (Abb. 2 c)⁸. Die Impulslängen von J_2 und J_3 sind in Abb. 2 a zur besseren Verdeutlichung des Kompensationseffekts so stark fehljustiert, daß Haupt- und Kompensationsecho gerade gleich groß werden. Bei Vereinigung der Echos durch exakte Abstandsjustierung $\tau_1 = \frac{1}{3} \tau_2$ subtrahieren sich beim CP-Verfahren die beiden Kernsignale, so daß die Resultierende verschwindet (Abb. 2 b). In Ergänzung hierzu veranschaulicht Abb. 2 c die Phasenlage der verschiedenen Signalkomponenten (Abfall nach J_1 , Echo nach J_2 und J_3) beim CP-Verfahren. Das durch Zumischung einer kohärenten Bezugsfrequenz entstehende Schwebungsbild läßt deutlich den charakteristischen Phasensprung des Kernsignals um π nach jedem 180° -Impuls erkennen, der ja auch aus dem anschaulichen Vektormodell folgt.

Der Übergang zum GM-Verfahren, d. h. die zusätzliche Phasenmodulation während J_1 ergibt die entsprechenden Abb. 2 d und e. Abb. 2 d zeigt nun die Addition von Haupt- und Kompensationsecho, an Stelle der Subtraktion, und Abb. 2 e die für dieses Verfahren charakteristische Konstanz der Kernsignalphase nach jedem 180° -Impuls⁹. Der Kompensationseffekt tritt erstmals beim zweiten Echo auf, daher ist in Abb. 2 d das erste Echo sogar kleiner als das zweite.

Nach Gl. (3) hängt der Kompensationseffekt auch von beiden kernmagnetischen Relaxationszeiten T_1 und T_2 ab. In Abb. 3 ist die Transversalmagnetisierung M_{\perp} in Abhängigkeit von der Impulslänge $\alpha_2 = \alpha_3 = \alpha$ für verschiedene Relaxationszeiten aufgetragen. Man erkennt die überraschend gute Kompensationswirkung des GM-Verfahrens für $T_1 = T_2$, die in Abb. 4 nochmals vergrößert dargestellt ist. Der Amplitudenabfall bei großen Fehljustierungen

⁹ Die Schwebungsbilder in Abb. 2 c und e sind eine gute Kontrolle auf exakte Justierung der Phasenverschiebung im 1. Impuls auf den Wert $\pi/2$.

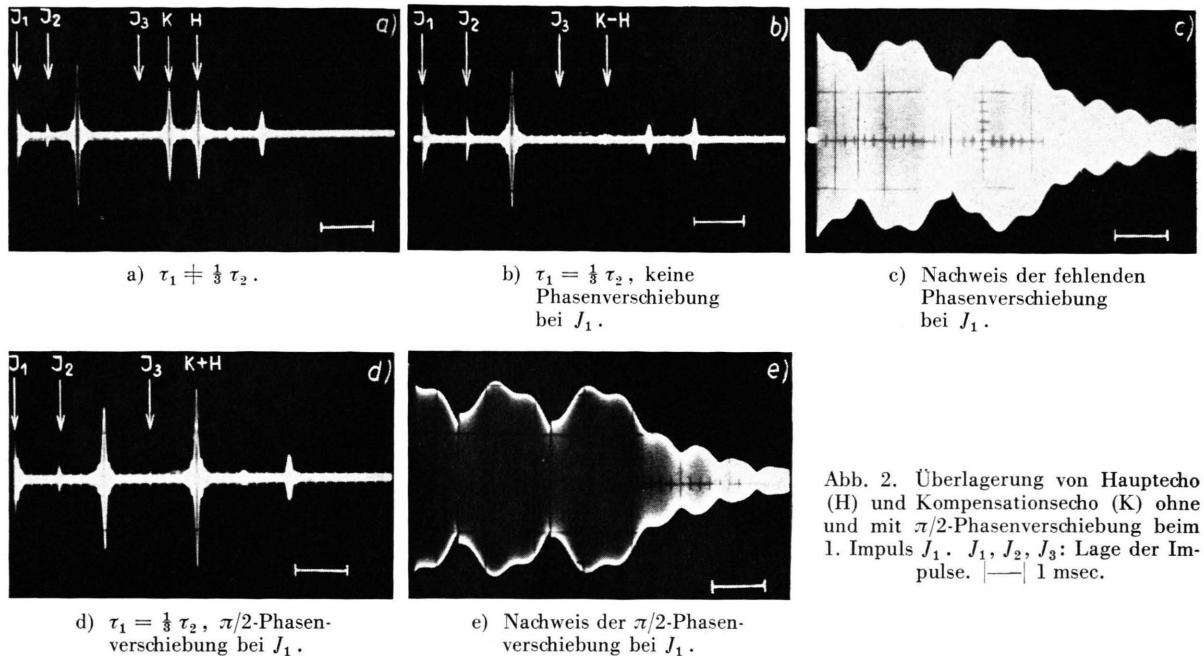
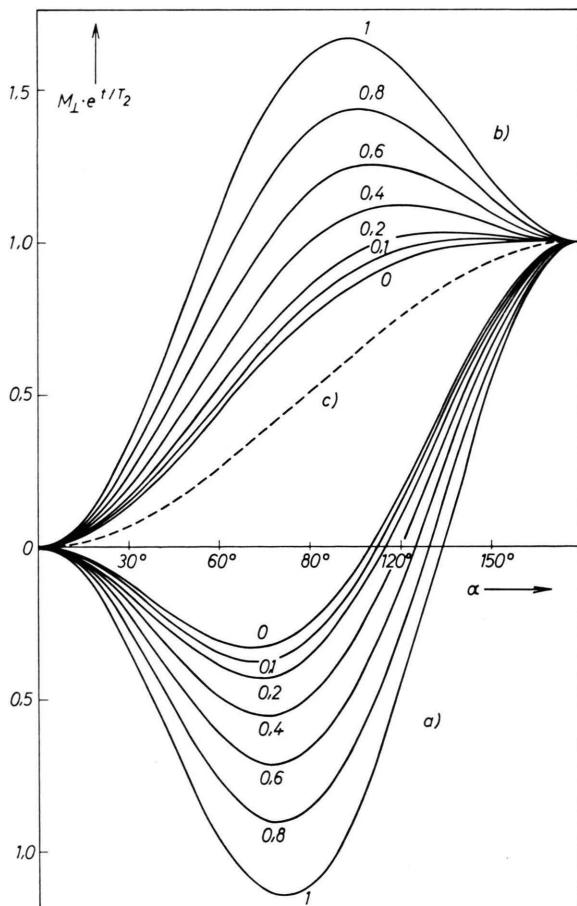


Abb. 2. Überlagerung von Hauptecho (H) und Kompensationsecho (K) ohne und mit $\pi/2$ -Phasenverschiebung beim 1. Impuls J_1 . J_1, J_2, J_3 : Lage der Impulse. $\boxed{1}$ 1 msec.



der Impulslänge kann durch einen geringen Unterschied der beiden Relaxationszeiten, der bei Flüssigkeiten meist vorhanden ist, noch etwas ausgeglichen werden.

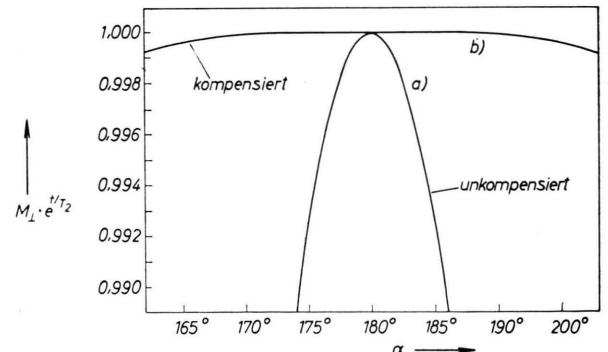


Abb. 4. Ausschnitt aus Abb. 3 für $T_1 = T_2$, also $c = 0$.
a) CP-Verfahren, b) GM-Verfahren.

← Abb. 3. Mit e^{t/T_2} multiplizierte Echoamplituden nach Gl. (3) für $t = 4\tau_1$, $\alpha_1 = 90^\circ$. Die angeschriebenen Kurvenparameter geben den Wert der Größe $c = 2\tau_1 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ an.
a) CP-Verfahren, keine Phasenverschiebung beim 1. Impuls,
b) GM-Verfahren, $\pi/2$ -Phasenverschiebung beim 1. Impuls,
c) Echoamplitude nach dem 2. Impuls. Diese Kurve ist unabhängig vom Wert der Größe c und für CP- und GM-Verfahren identisch. Da nicht M_\perp , sondern $M_\perp \cdot e^{t/T_2}$ aufgetragen ist, können Werte $> +1$ vorkommen.

b) Verhalten der Magnetisierung außerhalb Resonanz,
 $\Delta\omega \neq 0$

Um zu untersuchen, ob die GM-Methode auch Fehljustierungen der Resonanzeinstellung kompensiert, wurde Gl. (1) für sonst exakte Justierung, also für $\alpha_2 = \alpha_3 = \alpha = 180^\circ$ und $\tau_1 = \frac{1}{3} \tau_2$ sowie der Einfachheit halber für $T_1 = T_2 = \infty$ und $\alpha_1 = 90^\circ$ allein in Funktion der Resonanzabweichung \bar{u} untersucht. Es sollen also nicht mehrere kritische Fehljustierungen zugleich auftreten: Gl. (1) liefert dann mit $A_2 = A_3 = A$ und $B_2 = B_3 = B$:

$$M_\perp = \frac{1}{4} (B_1^2 A^4 + 4 B_1^2 B^4 \mp 4 A^2 B^2 E^2)^{1/2} \cdot \exp \left\{ \frac{-(t-4\tau_1)^2}{2T_3^2} \right\}. \quad (5)$$

Das negative Vorzeichen gilt für CP-, das positive für GM-Verfahren. Abb. 5 zeigt das Verhalten von $M_\perp(\bar{u})$ nach Gl. (5). Der Vergleich beider Verfahren in Kurve a und b lässt deutlich auch hier einen Kompensationseffekt durch die $\pi/2$ -Phasenverschiebung erkennen, denn bis zu einer Resonanzabweichung $\bar{u} = 0,2$ bleibt die Echohöhe in Kurve b ziemlich feldunabhängig.

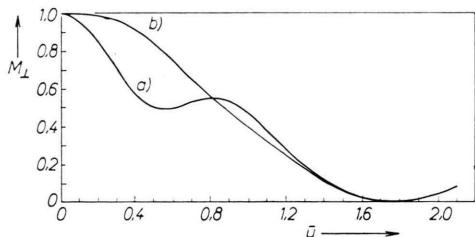


Abb. 5. Echoamplitude nach Gl. (5) für $t=4\tau_1$.
a) CP-Verfahren, b) GM-Verfahren.

c) Weitere Kompensationseffekte

Das GM-Verfahren liefert in Resonanz gute, d. h. exponentiell mit der Relaxationszeit T_2 abklingende Echofolgen. Mit dem in Resonanz schlecht arbeitenden CP-Verfahren erhielten wir jedoch außerhalb Resonanz ebenfalls Echofolgen derselben Qualität. Die Aufklärung dieses überraschenden experimentellen Befunds gab den Anstoß zu der vorliegenden Arbeit.

Diese experimentell gefundene Kompensation der Justierfehler außerhalb Resonanz findet im Bereich $\bar{u} \approx 0$ (aber $\Delta\omega \neq 0!$) statt und kann mit Gl. (1) erklärt werden. Dazu muß man allerdings von der bis jetzt stets vorausgesetzten Bedingung $\tau_1 = \frac{1}{3} \tau_2$ abgehen. Wir diskutieren Gl. (1) nun unter den Be-

dingungen $\bar{u} = 0$, $\alpha_2 = \alpha_3 = \alpha$, $T_1 = T_2 = \infty$ und

$$\begin{aligned} &\exp \left\{ -(t - 2(\tau_2 - \tau_1))^2 / (2T_3^2) \right\} \\ &\approx \exp \left\{ -(t - (\tau_1 + \tau_2))^2 / (2T_3^2) \right\} \end{aligned}$$

Die letzte Bedingung fordert, daß sich Haupt- und Kompensationsecho trotz Abweichungen von der bisherigen Vorschrift $\tau_1 = \frac{1}{3} \tau_2$ immer noch gut überlagern, was durch Wahl der Echobreite über einen weiten Bereich experimentell realisierbar ist. Es ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} M_\perp = &\frac{1}{4} \sin \alpha_1 \{ (1 - \cos \alpha)^4 + 4 \sin^4 \alpha \\ &\mp 4 \sin^2 \alpha (1 - \cos \alpha)^2 \cos [\Delta\omega (3\tau_1 - \tau_2)] \}^{1/2} \\ &\cdot \exp \left\{ \frac{-(t-4\tau_1)^2}{2T_3^2} \right\}. \quad (6) \end{aligned}$$

Das negative Vorzeichen gilt für CP-, das positive für GM-Verfahren.

Durch Fehljustierung der Impulsabstände lässt sich das Vorzeichen des dritten Terms umkehren und damit dasselbe erreichen wie mit einer $\pi/2$ -Phasendrehung im 1. Impuls. Insbesondere erkennt man aus Gl. (6), daß es bei gegebenem Wert von $3\tau_1 - \tau_2$, also bei vorgegebener Fehljustierung des Impulsabstands, stets eine Reihe von Verstimmungen $\Delta\omega$ gibt, bei denen der dritte Term +1 oder -1 wird, d. h. Kompensation oder Verstärkung von Impulsängenfehlern auftritt. Tritt beim CP-Verfahren keine Kompensation auf, so tritt sie gerade beim GM-Verfahren auf und umgekehrt.

Das Experiment bestätigt Gl. (6) quantitativ. Bei möglichst guter Einstellung der Impulsabstände zeigte das zweite Echo z. B. 100 kHz außerhalb Resonanz einen Kompensationseffekt, dem entspricht nach Gl. (6) ein noch vorhandener Abstandsfehler von einigen μsec ; das ist bei einigen msec Impulsabstand immerhin eine Einstellgenauigkeit von 1 : 1000. Stellt man umgekehrt absichtlich den Impulsabstand nur um einige Prozent falsch ein, so kann man mit dem CP-Verfahren wenige kHz neben der Resonanzstelle, also in einem Gebiet, in dem bei heute üblichen Hochfrequenzamplituden von mindestens einigen Gauss noch in sehr guter Näherung $\bar{u} = 0$ gilt, dieselben Kompensationseffekte erreichen wie beim GM-Verfahren in Resonanz *.

* Anm. b. d. Korrig.: In einer kürzlich erschienenen Arbeit (R. C. WAYNE, D. ZAMIR u. I. H. STRANGE, Rev. Sci. Instrum. 35, 1051 [1964]) wird dieser Effekt mit dem Vektormodell unter etwas anderen Voraussetzungen diskutiert.

Dies bestätigt sich auch bei Verwendung von Impulsfolgen mit mehr als drei Impulsen. Hier stimmen die Impulsabstände meist ohnehin nicht so genau, man muß also nur experimentell den günstigsten Resonanzabstand suchen. Abb. 6 a–d zeigt einen Vergleich von T_2 -Messungen nach dem CP- und dem GM-Verfahren in und außerhalb Resonanz.

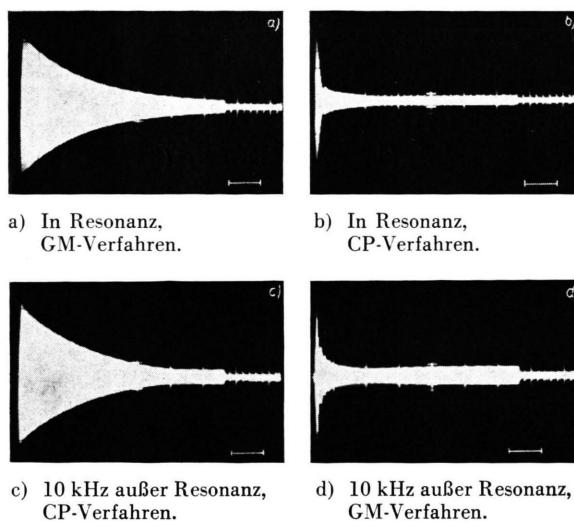


Abb. 6. T_2 -Messungen mit Impulsfolgen. $\tau_1 = 1$ msec,
— | 50 msec. Die Impulsfolgen enthalten etwa 400 Impulse.

3. Strahlungsdämpfung

Die geschlossene Lösung der um Strahlungsdämpfungsglieder erweiterten und dadurch nichtlinearen Blochschen Gleichungen stößt auf Schwierigkeiten. Es sei daher nur auf experimentelle Ergebnisse hingewiesen. Die ermittelte transversale Relaxationszeit kann oberhalb einiger Sekunden stark da-

von abhängen, ob der Resonanzkreis, in dessen Spule sich die Probe befindet, abgestimmt ist: In Resonanz mißt man u. U. kleinere Werte von T_2 als bei verstimmtem Kreis. Dies weist auf Strahlungsdämpfung hin, bei der die in der Spule induzierte Spannung und Leistung dem präzidierten Magnetisierungsvektor Energie entzieht. Diese Erscheinung ist prinzipiell schon lange bekannt, BLOEMBERGEN¹⁰ berechnete die Strahlungsdämpfung für Protonen bei 30 MHz nach einem 90° -Impuls in einem Kreis der Güte 100 und erhielt ein Abklingen innerhalb 30 msec. Experimentelle Belege wurden wohl zuerst von SZÖKE und MEIBOOM¹¹ erbracht. Eine CP- bzw. GM-Folge sollte allerdings diese Dämpfung kompensieren¹², daher wurde sie im Zusammenhang mit Echofolgen noch nicht diskutiert. Der genannte Kompensationseffekt für Strahlungsdämpfung gilt jedoch sicherlich auch nur genähert; der von uns festgestellte verbleibende Einfluß entspricht Zeitkonstanten von einigen Sekunden, ist daher mit 30 msec verglichen als Effekt höherer Ordnung glaubhaft.

Für reines sauerstofffreies Wasser ergab sich z. B. bei 80°C und abgestimmtem Resonanzkreis: $T_2 = (5,0 \pm 0,5)$ sec. Dies stimmt mit Messungen von PFEIFER¹³ überein. Bei verstimmtem Kreis erhält man dagegen $T_2 = (7,5 \pm 0,5)$ sec als asymptotischen Endwert in Abhängigkeit von der Verstimmung.

Herrn Professor H. O. KNESER danken wir herzlichst für seine ständige Unterstützung, Herr Dr. G. J. KRÜGER, mit dem zusammen wir die Kompensation außer Resonanz bereits vor vielen Jahren experimentell fanden, und Herr Dipl.-Phys. U. HAEBERLEN leisteten nützliche Diskussionsbeiträge. — Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung unterstützt.

¹⁰ N. BLOEMBERGEN u. R. V. POUND, Phys. Rev. **95**, 8 [1954].

¹¹ A. SZÖKE u. S. MEIBOOM, Phys. Rev. **113**, 585 [1959].

¹² A. ABRAGAM, Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1962.

¹³ H. PFEIFER, in: Hochfrequenzspektroskopie, Akademie-Verlag, Berlin 1961, S. 58.