

Zur Amplitude der Kernspinechos in Festkörpern

G. SIEGLE

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule
Stuttgart

(Z. Naturforschg. 21 a, 1722 [1966]; eingegangen am 6. September 1966)

Kernspinechos in Festkörpern werden durch Einstrahlen von zwei oder mehreren Hochfrequenzimpulsen erzeugt; das Signal konnte durch Integration der Bewegungsgleichung des Kernspinsystems bis zu Gliedern 4. Ordnung berechnet werden¹⁻³. Substanzen mit nur einer Kernspinsorte ergeben nach Einstrahlen zweier 90°-Impulse, deren Hochfrequenzphase um 90° gegeneinander verschoben ist, unter der Annahme eines zeitunabhängigen HAMILTON-Operators bei Resonanz das Echosignal¹.

$$S(t, t_1) \sim 1 - \frac{(t-2t_1)^2}{2!} M_2 + \frac{(t-2t_1)^4}{4!} M_4 + \frac{t_1^2 (t-t_1)^2}{2! 2!} K \quad (1)$$

(t_1 = Impulsabstand, M_2 , M_4 = Momente der Kernresonanzabsorptionslinie, K = Korrekturfaktor).

Für kleinere Werte $t_1 = \text{const}$ beschreibt (1) den Abfall des Kernsignals für kleine t ausreichend gut, der Faktor K bestimmt die sich bereits in 4. Ordnung ergebende Abweichung vom Kernsignalabfall nach einem einzelnen Impuls.

Um zu untersuchen, ob das Korrekturglied auch den Abfall des Echomaximums $S^{\text{max}}(t=2t_1)$ für größere Werte von t_1 wiedergibt, solange Terme höherer als 4. Ordnung noch vernachlässigbar sind, wurde S^{max} an einigen Substanzen mit nur einer Kernspinsorte (Protonen in Paraffinen, Gips u. a.) mit einer Impulsapparatur bei 28 MHz gemessen. Die Amplitude des Echomaximums verringert sich nur in sehr schlechter Näherung proportional zu $t_1^2(t-t_1)^2$; Gl. (1) beschreibt also in der vorliegenden Näherung den Verlauf von S^{max} nur unzureichend. Für die nach 3 und mehr Impulsen auftretenden Echos wurde ein im wesentlich entsprechendes Ergebnis³⁻⁵ gefunden.

Experimentell ergab sich stets, daß die Funktion S^{max} von Substanzen, deren Absorptionslinien nicht oder nur wenig aufgespalten sind, mit wachsenden Zeiten t_1 in guter Näherung dreimal langsamer abfallen als die das Kernsignal nach einem einzelnen 90°-Impuls beschreibende Funktion $S(t)$; es gilt also die empirische Beziehung:

$$S^{\text{max}}(t=2t_1) \approx S(3t). \quad (2)$$

Ein Beispiel zeigt Abb. 1 a.

Die Beziehung (2) gilt unabhängig von der Breite der Absorptionslinien, was an Paraffinen geprüft wurde, deren Linien sich beim Einfrieren substanzinnerer Be-

wegungen⁶ sehr stark verbreitern, z. B. ergab sich für $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ die Halbwertsbreite von S^{max} bei $T = -10^\circ\text{C}$ zu $52 \mu\text{s}$, bei $T = -25^\circ\text{C}$ zu $30,8 \mu\text{s}$. Bei stark aufgespaltenen Absorptionslinien ist kein so einfacher Zusammenhang wie (2) festzustellen, der Abfall des Echomaximums in Abhängigkeit von der Zeit kann dann sogar nicht monoton sein (Abb. 1 b).

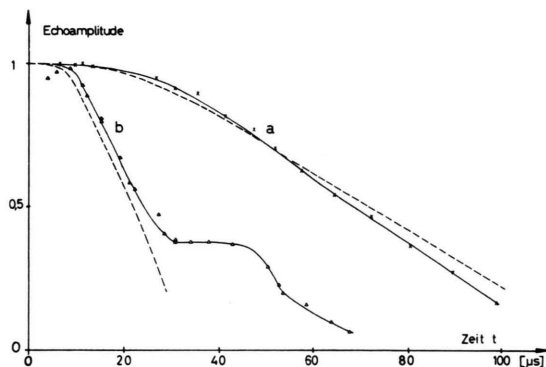


Abb. 1. Abfall der Amplitude des Echomaximums $S^{\text{max}}(t=2t_1)$ in Gipseinkristallen bei $T=0^\circ\text{C}$. Gestrichelt: mit Gl. (2) berechnete Näherung. a. zugehörige Absorptionslinie = Singulett. b. zugehörige Absorptionslinie = Quartett.

Zur Deutung wird — in Analogie zur Berechnung von Kernspinechos in Flüssigkeiten mit Diffusion — ein Modell vorgeschlagen, welches berücksichtigt, daß bei steigenden Impulsabständen die statistisch auftretenden Phasenverluste der präzedierenden Kernspinpakete durch den zweiten Impuls immer weniger rückgängig gemacht werden können.

Die dipolare Kopplung bewirkt auch im starren Gitter Kernspinumorientierungen, bei denen die Phasenbeziehungen der Spins verlorengehen; der Verlauf des auftretenden Spektrums entspricht weitgehend der Absorptionslinie⁷. Der zweite Impuls im Abstand t_1 macht Phasenverluste durch Frequenzanteile $\nu \leq 1/(2t_1)$ rückgängig, da die magnetische Wechselwirkung dann als statisch betrachtet werden kann. S^{max} klingt demnach mit wachsenden Zeiten t_1 ab, da zur Zeit $t=2t_1$ immer weniger Spinpakete noch die gleichen Phasenbeziehungen haben wie nach dem ersten Impuls.

Substanzinnere Bewegungen verschmälern das Spektrum, so daß S^{max} langsamer abklingt, wie es bei den Messungen an Paraffinen auch experimentell gefunden wurde. Auch der Verlauf von S^{max} bei Gipseinkristallen (Abb. 1) kann unter Verwendung der bekannten Absorptionsspektren⁸ qualitativ gedeutet werden. Die quantitative Durchrechnung des Modells wird zur Zeit durchgeführt.

Herrn Professor Dr. H. O. KNESEER danke ich herzlich für die Förderung dieser Arbeit. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Arbeit durch Sachbeihilfen.

¹ I. G. POWLES u. I. H. STRANGE, Proc. Phys. Soc. London **82**, 6 [1963].

² P. MANSFIELD, Phys. Rev. **137**, A 961 [1965].

³ R. HAUSSE u. G. SIEGLE, Phys. Lett. **19**, 356 [1965].

⁴ E. D. OSTROFF u. J. S. WAUGH, Phys. Rev. Letters **16**, 1097 [1966].

⁵ P. MANSFIELD u. D. WARE, Phys. Letters **22**, 133 [1966].

⁶ E. R. ANDREW, J. Chem. Phys. **18**, 607 [1950]. — R. BRÄNDLE, Diplomarbeit, Stuttgart 1966, unveröffentlicht.

⁷ A. ABRAGAM, Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961.

⁸ G. E. PAKE, J. Chem. Phys. **16**, 327 [1948].

