

Bildungsgesetze der Kernsignale in Festkörpern bei Impulsexperimenten

G. SIEGLE

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforsch. 23 a, 91–100 [1968]; eingegangen am 8. September 1967)

Free induction transient signals in nuclear magnetic resonance are calculated for solids extending the method of LOWE and NORBERG to several pulses. A general formula is given for the nmr signals after 1, 2 and 3 pulses applicable to substances with spins $I = 1/2$. It contains 9 different types of signals and in very compact form the dependences of the signal amplitudes on experimental parameters — on the phases of the modulation, lengths and distances of the pulses and on the deviation of the exact resonance. Earlier theoretical and experimental results are shown to be included. The most important parts of the formula are checked by experiments.

The formula is a good approximation only near the maxima of the signals and must be extended in order to describe the shape of the signals in detail.

Die kernmagnetischen Absorptionslinien von *Flüssigkeiten* sind in einem homogenen Magnetfeld in der Regel sehr schmal (etwa 10^{-3} Oe), da wegen der schnellen, regellosen Bewegung der Moleküle nahezu keine linienverbreiternden, substanzinneren Felder vorhanden sind. Ist jedoch das angelegte äußere Magnetfeld inhomogen, dann unterscheiden sich die Larmor-Präzessionsfrequenzen der Kernspins an verschiedenen Probenorten und die Absorptionslinie wird „inhomogen verbreitert“. Beim Impulsexperiment beschleunigt dies den Abfall der transversalen Magnetisierung, was aber — da die Inhomogenität zeitlich konstant ist — durch einen zweiten Impuls wieder rückgängig gemacht werden kann (HAHNSches Kernspinechoexperiment¹).

In *Festkörpern* können sich die substanzinneren Felder nicht oder nur teilweise ausmitteln, sie bestimmen daher Linienbreite (≈ 10 Oe) und Abfallszeit des Signals nach einem Impuls. Wird das innere Feld durch die dipolare Wechselwirkung der untersuchten Kernspins hervorgerufen, so ändert es sich beim Einstrahlen eines zweiten Impulses, da sich die Spins im äußeren Feld umorientieren. Durch geeignete Wahl der Versuchsparameter (z. B. der Impulslänge) kann aber auch hier das Experiment so geführt werden, daß ein Echo auftritt. Für Impulsabstände, die kleiner sind als die Signalabfallszeit, läßt sich die dieses „Festkörperecho“ beschreibende Rechnung vereinfachend so deuten, daß wäh-

rend des zweiten Impulses die transversale Magnetisierung erhalten bleibt und das substanzinnere Feld sein Vorzeichen gerade umkehrt. Der Signalabfall durch die unterschiedlichen Präzessionsfrequenzen ist dann beim doppelten Impulsabstand gerade rückgängig gemacht*.

Obwohl die Signalabfälle in Flüssigkeiten und Festkörpern also durch Felder mit unterschiedlichen Eigenschaften verursacht sind, lassen sich somit in beiden Fällen Versuchsbedingungen finden, bei denen nach dem zweiten Impuls ein Echo auftritt. Darüber hinaus wird gezeigt werden, daß in Festkörpern mit einer einheitlichen Spinsorte $I = 1/2$ auch bei beliebiger Impulszahl *nur* Signale auftreten, die aus Flüssigkeitsuntersuchungen bereits bekannt sind.

Weitere Signale können bei Substanzen mit Kernspins $I > 1/2$ ^{3, 4, 5} auftreten, doch soll hierauf nicht eingegangen werden.

Das zeitliche Verhalten der transversalen Kernmagnetisierung im Festkörper ist in übersichtlicher Weise durch Integration der Bewegungsgleichung der Dichtematrix zu bestimmen. LOWE und NORBERG⁶ konnten damit den Signalabfall nach einem Einzelimpuls weitgehend deuten. POWLES und STRANGE⁷ sowie MANSFIELD⁴ erweiterten diese Rechnung auf 2 Impulse und konnten damit (für zwei 90° -Impulse bei exakter Resonanz und einer Phasenverschiebung der Impulsmodulationen um

* Das Echo entsteht wie das bei ABRAGAM² als race-track-echo bezeichnete Signal.

¹ E. L. HAHN, Phys. Rev. **80**, 580 [1950].

² A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961.

³ I. SOLOMON, Phys. Rev. **110**, 61 [1958].

⁴ P. MANSFIELD, Phys. Rev. **137**, A 961 [1965].

⁵ J. BUTTERWORTH, Proc. Phys. Soc. London **86**, 297 [1965].

⁶ I. J. LOWE u. R. E. NORBERG, Phys. Rev. **107**, 46 [1957].

⁷ J. G. POWLES u. J. H. STRANGE, Proc. Phys. Soc. London **82**, 6 [1963].

⁸ R. HAUSSER u. G. SIEGLE, Phys. Letters **19**, 356 [1965].



90°) das auftretende Festkörperecho quantentheoretisch berechnen. Echos nach speziellen Dreimpulsfolgen wurden in einer eigenen früheren Arbeit⁸ angegeben.

Die Signale ergeben sich dabei stets als Reihenentwicklungen nach den Impulsabständen, deren Glieder jedoch im allgemeinen sehr umständlich zu berechnen sind und nur für einfachste Fälle (z. B. nur je 2 Kernspins sind durch dipolare Wechselwirkung gekoppelt) bis zu beliebig hoher Ordnung bestimmt wurden⁴.

Weitere mögliche Berechnungsverfahren wie z. B. die Integration der verallgemeinerten Blochschen Gleichung⁹ wurden m. W. noch nicht zur Berechnung der transversalen Magnetisierung nach Mehrimpulsexperimenten angewandt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen Überblick über die in Festkörpern mit einheitlicher Spinsorte $I = 1/2$ möglichen Kernresonanzsignale zu erhalten und zusammenfassend darzustellen.

Dazu wurden durch Verallgemeinerung der bekannten Rechnungen^{4, 6, 7, 8} Bildungsgesetze für die Kernmagnetisierung nach 1, 2 und 3 Impulsen abgeleitet. Die notwendigen Reihenentwicklungen wurden bis zu Gliedern quadratisch im Impulsabstand durchgeführt, was für die Bestimmung der meisten Signaleigenschaften genügt. Die Bildungsgesetze enthalten in geschlossener Form die – insbesondere für meßtechnische Anwendungen wichtigen – Abhängigkeiten von den Versuchsparametern (Längen und Abstände der Impulse, Resonanzabweichung und Phasen der Impulsmodulationen) sowie als Spezialfälle die bisher bekannten Signale.

Die wichtigsten rechnerischen Ergebnisse werden durch Kernresonanzmessungen belegt. Die Substanzen waren so ausgewählt, daß die longitudinalen Relaxationszeiten bei den gewählten Temperaturen einige Sekunden nicht überstiegen.

Auf einige meßtechnische Anwendungen der abgeleiteten Formeln wird hingewiesen.

1. Zur Berechnung der Kernsignale in Festkörpern

Die Kernsignale in Proben mit einheitlicher Spinsorte $I = 1/2$ nach mehreren Impulsen sollen wie bei den bisher bekannt gewordenen Rechnungen^{4, 7, 8} mit dem Verfahren von LOWE und NORBERG⁶ bestimmt werden.

Der Hamilton-Operator H^* laute in einem Koordinatensystem, das sich mit der Kreisfrequenz $\omega_0 = -\gamma_1 H_0$ gegenüber dem raumfesten System der Abb. 1 bewegt,

$$H^* = H^\Delta + H^{\text{II}} + H^{1*} \quad (1)$$

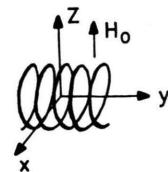


Abb. 1.

mit

$$H^\Delta = -\gamma_1 \hbar \Delta H_0 I_z = \hbar \Delta \omega_0 I_z,$$

$$H^{\text{II}} = \sum_{i>j} a_{ij} I_i I_j + b_{ij} I_{iz} I_{jz}$$

$$\text{mit } a_{ij} = -\frac{1}{3} b_{ij} = -\frac{1}{2} \gamma_1^2 \hbar^2 r_{ij}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})$$

$$H^{1*} = -\gamma_1 \hbar H_1 (I_x \cos \varphi + I_y \sin \varphi),$$

$$|H^\Delta| < |H^{\text{II}}| < |H^{1*}| \ll |-\gamma_1 \hbar H_0 I_z|.$$

[ω_0 = Präzessionskreisfrequenz der Kernspins bei Resonanz; γ_1 = gyromagnetisches Verhältnis der Kernspins; H_0 = äußeres Magnetfeld; H^Δ = Operator der Resonanzabweichung $\Delta H_0 = -\Delta \omega_0 / \gamma_1$; H^{II} = säkularer Anteil der dipolaren Wechselwirkung der Kernspins; H^{1*} = Operator des Hochfrequenzfelds H_1 ; I_x, I_y, I_z = Komponenten des Drehimpulsoperators; r_{ij} = Abstand zwischen den Spins i, j ; θ_{ij} = Winkel zwischen r_{ij} und H_0 ; φ = Phase der H_1 -Feldmodulation gegenüber dem mit ω_0 rotierenden Koordinatensystem. Weitere (z. B. indirekte Spin-Spin-)Wechselwirkungen sowie die räumliche Inhomogenität des H_0 -Felds werden vernachlässigt.]

Bei abgeschaltetem Hochfrequenzfeld ist für den Hamilton-Operator $H^{**} = H^* - H^{1*}$ zu setzen.

Wichtige Voraussetzungen der Rechnung sind neben den oben genannten:

1. Die nichtsäkularen Glieder der dipolaren Wechselwirkung seien vernachlässigbar (Van Vleck'sche Näherung des starren Gitters¹⁰). Die Rechnung ändert sich nicht wesentlich, wenn bei schnellen substanzielleren Bewegungen die Ergebnisse nur vom zeitlichen Mittelwert von H^{II} abhängen^{11, 12}. Die

⁹ B. ROBERTSON, Phys. Rev. **153**, 391 [1967].

¹⁰ J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. **74**, 1168 [1948].

¹¹ N. BLOEMBERGEN, Physica **16**, 95 [1950].

¹² E. R. ANDREW u. R. G. EADES, Proc. Roy. Soc. London A **218**, 537 [1953].

Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 muß jedoch so lang sein, daß sich die Magnetisierung während eines Experiments nicht ändert.

2. Die Zeit zwischen 2 Experimenten muß lang sein verglichen mit T_1 , so daß sich der thermische Gleichgewichtswert der Kernmagnetisierung einstellen kann.

3. Das Ein- und Ausschalten des Hochfrequenzfelds erfolge sprungartig, was beim Experiment näherungsweise erfüllt ist.

sierung und dem Operator $J^{\pm 1}(\varphi) = \exp\{\pm(i/\hbar)H^{1*}\tau_\alpha\}$ durch Verallgemeinerung bekannter Formeln^{4,7,8} auf beliebige Längen und Modulationsphasen der Impulse sowie kleine Resonanzabweichungen:

$$U\left(\frac{\alpha_1}{\varphi_1}, \frac{\alpha_2}{\varphi_2}, \frac{\alpha_3}{\varphi_3}\right) = \frac{C}{\text{Sp } I_x^2} \text{Sp}(I_x \cos \omega_0 t - I_y \sin \omega_0 t) \cdot \exp\{(-i/\hbar)H^{*'}\tau_n\} J(\varphi_n) \dots \exp\{(-i/\hbar)H^{*'}\tau_1\} J(\varphi_1) I_z J^{-1}(\varphi_1) \exp\{(i/\hbar)H^{*'}\tau_1\} \dots J^{-1}(\varphi_n) \exp\{(i/\hbar)H^{*'}\tau_n\} \quad (2)$$

$(C = -\frac{\gamma_1^2 \hbar^2 H_0 I(I+1) \omega_0 f}{3kT}$, wobei f apparative Größen wie den Füllfaktor der Nachweisspule etc. enthält; T = absolute Temperatur; Beobachtungszeitpunkt $t = \sum_1^n \tau_n$).

Zur Auswertung werden die Hilfsformeln verwendet:

$$\exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} H \Delta \tau\right) \mathbf{I} \exp\left(\mp \frac{i}{\hbar} H \Delta \tau\right) = \begin{pmatrix} I_x \cos \Delta \omega_0 \tau \mp I_y \sin \Delta \omega_0 \tau \\ \pm I_x \sin \Delta \omega_0 \tau + I_y \cos \Delta \omega_0 \tau \\ I_z \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$\exp(\pm \frac{i}{\hbar} H^{\text{II}} \tau) I_x \exp(\mp \frac{i}{\hbar} H^{\text{II}} \tau) = 1 \pm \frac{i \tau}{\hbar} [H^{\text{II}}, I_x] - \frac{\tau^2}{2! \hbar^2} [H^{\text{II}}, [H^{\text{II}}, I_x]] \dots \quad (4)$$

$$J^{\pm 1}(\varphi) \mathbf{I} J^{\pm 1}(\varphi) = \begin{pmatrix} a & b & \mp c \\ b & d & \pm e \\ \pm c & \mp e & f \end{pmatrix} \mathbf{I} \quad (5)$$

mit $a = \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi \cos \alpha$, $b = \sin \varphi \cos \varphi (1 - \cos \alpha)$, $c = \sin \varphi \sin \alpha$,
 $d = \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi \cos \alpha$, $e = \cos \varphi \sin \alpha$, $f = \cos \alpha$.

Da während des Impulses H^{II} vernachlässigt wurde, kann Gl. (5) auch als Lösung der einfachen Blochschen Gleichungen¹⁴ (für I ist dann die Magnetisierung M zu setzen) abgeleitet werden¹³. Die Potenzreihenglieder, die sich nach Gl. (4) bei der Auswertung von Gl. (2) ergeben, lassen sich weitgehend zu MacLaurin-Reihen der Form

$$F(\tau) \approx 1 + \frac{\tau^2}{2! \hbar^2} \frac{\text{Sp}[H^{\text{II}}, I_x]^2}{\text{Sp } I_x^2} = 1 - \frac{\tau^2}{2!} M_2^{\text{II}}$$

¹³ G. SIEGLE, Dissertation, Stuttgart 1967.

¹⁴ A. LÖSCHE, Kerninduktion, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957.

¹⁵ S. CLOUGH u. I. R. McDONALD, Proc. Phys. Soc. London **86**, 833 [1965].

¹⁶ W. A. B. EVANS u. J. G. POWLES, Phys. Letters **24 A**, 218 [1967].

4. Während der Impulse soll bei großen H_1 -Feldstärken ($H^{1*} > H^{\text{II}}, H^{\Delta}$) $H^* \approx H^{1*}$ gesetzt werden können.

5. Die Impulsdauern τ_α seien vernachlässigbar kurz gegenüber den Zeiten τ zwischen den Impulsen.

Für das in der Probenspule (Abb. 1) induzierte Signal U nach n kurzen Impulsen, die zu den Zeiten $0, \tau_1, \dots, \tau_{n-1}$ eingestrahlt werden, ergibt sich dann¹³ mit den Abkürzungen $\alpha = \gamma_1 \hbar H_1 \tau_\alpha$ („Impulslänge“) für den Drehwinkel der Kernmagneti-

($M_2^{\text{II}} = 2$. Moment der Absorptionslinie des Kernspinsystems) zusammenfassen, die dann den im Experiment auftretenden Signalanteilen entsprechen.*

Für eine Folge mit 3 Impulsen wurde Gl. (2) exakt bis zu Gliedern quadratisch im Impulsabstand ausgewertet (Zeitplan vgl. Abb. 2).

Eine Rechnung bis zu Gliedern höherer Ordnung ist für den gewünschten Überblick sowie die Untersuchung der grundsätzlichen Abhängigkeiten der

¹⁷ M. LEE, D. TSE, I. GOLDBERG u. I. J. LOWE, Phys. Rev. **158**, 264 [1967].

* $F(\tau)$ beschreibt die Signalform für große Zeiten τ nicht sehr gut, da die Reihe schlecht konvergiert, bezüglich Untersuchungen und Verbesserungen des beschriebenen Rechnungsverfahrens für das Signal nach einem einzelnen Impuls, vgl.¹⁵⁻¹⁷.

möglichen Signale von den Versuchsparametern nicht sinnvoll, da dann viele Glieder auftreten, die nicht in die Reihen F eingefügt werden können und für die Signalamplituden in der Nähe ihrer Maxima — wofür wir uns hier interessieren — doch nur kleine Korrekturen bewirken.

Die längere, aber grundsätzlich einfache Rechnung ergibt

$$\begin{aligned}
 U(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = & \\
 & -C \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \sin \alpha_3 \sin(\omega_0 t + \Delta \omega_0 \tau_3 + \varphi_3) F(\tau_3) \\
 & -C \cos \alpha_1 \sin \alpha_2 \sin^2 \alpha_3 \cos(\omega_0 t + \Delta \omega_0 \tau_3 + \varphi_3) \sin(\Delta \omega_0 \tau_2 + \Delta \varphi_{23}) F(\tau_3 - \tau_2) \\
 & -C \cos \alpha_1 \sin \alpha_2 [\cos^2 \alpha_3 \cos(\omega_0 t + \Delta \omega_0 \tau_3 + \varphi_3) \sin(\Delta \omega_0 \tau_2 + \Delta \varphi_{23}) \\
 & \quad + \cos \alpha_3 \sin(\omega_0 t + \Delta \omega_0 \tau_3 + \varphi_3) \cos(\Delta \omega_0 \tau_2 + \Delta \varphi_{23})] F(\tau_3 + \tau_2) \\
 & -C \sin \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \alpha_3 [\cos \alpha_2 \cos \alpha_3 \cos(\Delta \omega_0 \tau_2 + \Delta \varphi_{23}) \sin(\Delta \omega_0 \tau_1 + \Delta \varphi_{12}) \cos(\omega_0 t + \Delta \omega_0 \tau_3 - \varphi_3) \\
 & \quad - \cos \alpha_2 \sin(\Delta \omega_0 \tau_2 + \Delta \varphi_{23}) \sin(\Delta \omega_0 \tau_1 + \Delta \varphi_{12}) \sin(\omega_0 t + \Delta \omega_0 \tau_3 + \varphi_3) \\
 & \quad + \cos \alpha_3 \sin(\Delta \omega_0 \tau_2 + \Delta \varphi_{23}) \cos(\Delta \omega_0 \tau_1 + \Delta \varphi_{12}) \cos(\omega_0 t + \Delta \omega_0 \tau_3 - \varphi_3) \quad (6) \\
 & \quad + \cos(\Delta \omega_0 \tau_2 + \Delta \varphi_{23}) \cos(\Delta \omega_0 \tau_1 + \Delta \varphi_{12}) \sin(\omega_0 t + \Delta \omega_0 \tau_3 + \varphi_3) F(\tau_3 + \tau_2 + \tau_1) \\
 & -C \sin \alpha_1 \sin^2 \alpha_3 \cos(\omega_0 t + \Delta \omega_0 \tau_3 + \varphi_3) [\cos^2 \alpha_2 \cos(\Delta \omega_0 \tau_2 + \Delta \varphi_{23}) \sin(\Delta \omega_0 \tau_1 + \Delta \varphi_{12}) \\
 & \quad + \cos \alpha_2 \sin(\Delta \omega_0 \tau_2 + \Delta \varphi_{23}) \cos(\Delta \omega_0 \tau_1 + \Delta \varphi_{12})] F(\tau_3 - \tau_2 - \tau_1) \\
 & +C \sin \alpha_1 \sin^2 \alpha_2 \sin(\Delta \omega_0 \tau_1 + \Delta \varphi_{12}) [-\cos^2 \alpha_3 \cos(\Delta \omega_0 \tau_2 + \Delta \varphi_{23}) \cos(\omega_0 t + \Delta \omega_0 \tau_3 + \varphi_3) \\
 & \quad + \cos \alpha_3 \sin(\Delta \omega_0 \tau_2 + \Delta \varphi_{23}) \sin(\omega_0 t + \Delta \omega_0 \tau_3 + \varphi_3)] F(\tau_3 + \tau_2 - \tau_1) \\
 & -C \sin \alpha_1 \sin^2 \alpha_2 \sin^2 \alpha_3 \cos(\omega_0 t + \Delta \omega_0 \tau_3 + \varphi_3) \cos(\Delta \omega_0 \tau_2 + \Delta \varphi_{23}) \sin(\Delta \omega_0 \tau_1 + \Delta \varphi_{12}) F(\tau_3 - \tau_2 + \tau_1) \\
 & +C/2 \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \sin \alpha_3 \sin(\omega_0 t + \Delta \omega_0 \tau_3 + \varphi_3) \cos(\Delta \omega_0 \tau_1 + \Delta \varphi_{12}) \\
 & \quad \cdot [(1 + \cos 2\varphi_2 \cos 2\varphi_3 \cos 2\Delta\omega_0 \tau_2) F(\tau_3 + \tau_1) + (1 - \cos 2\varphi_2 \cos 2\varphi_3 \cos 2\Delta\omega_0 \tau_2) F(\tau_3 - \tau_1)] \\
 & +C \tau_1 \tau_3 K.
 \end{aligned}$$

Das Ergebnis enthält in geschlossener Form insgesamt 9 verschiedene Signalanteile mit den gesuchten Abhängigkeiten von den Versuchsparametern sowie als Spezialfälle auch die Kernsignale nach einem oder zwei Impulsen. $\Delta\varphi_{ij} = \varphi_i - \varphi_j$, K = komplizierte Funktion der α_i , φ_i und $\Delta\omega_0$ mit den nicht in die Reihen F einzufügenden Gliedern. Da K nur geringe Änderungen für die Amplituden der verschiedenen Signalanteile bewirkt, wird es im folgenden übergegangen.

2. Diskussion und Vergleich mit den Messungen

Gl. (6) enthält die Festkörpersignale als Produkte aus den Funktionen F für die Signalform und den Amplitudenfaktoren. Erstere sind — abgesehen von der unterschiedlichen Lage auf der Zeitachse — in der vorliegenden Näherung gleich und durch die Substanzdaten (in H^{II}) bestimmt. Die Amplitudenfaktoren hingegen enthalten ausschließlich Versuchsparameter — Resonanzabweichung, sowie Längen, Phasen und Abstände der Impulse — und

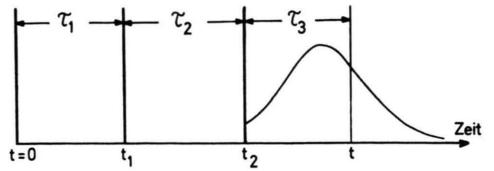


Abb. 2. Zeitplan für die Einstrahlung der Impulse und Definitionen der eingeführten Zeiten.

sollen im folgenden diskutiert und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden.

Die Messungen wurden mit einem Impulsspektrometer¹⁸ durchgeführt, das nach einigen Umbauten gut für die Untersuchung von Festkörpersignalen geeignet ist:

- Arbeitsfrequenz $\omega_0/2\pi = 28$ MHz, 90°-Impulslänge 1,2–3,5 μ s, Totzeit nach Ende eines Impulses 3,8 μ s.
- Impulsfolgen können aus 6 unabhängig in Länge und Abstand verstellbaren Impulsen sowie Impulsgruppen von 30 und mehr gleichartigen Impulsen zusammengestellt werden.
- Die Phase φ der hochfrequenten Modulation dreier Impulse (und der Gruppenimpulse) ist bezüglich des kohärent durchschwingenden Senders bzw. der Modulation der drei anderen Impulse in der Nähe von $\varphi \approx 90^\circ$ kontinuierlich einstellbar.
- Die zeitlichen Stabilitäten von Sendefrequenz und Magnetfeldstärke sind besser als 10^{-5} .

1. Kernsignal nach einem Impuls

Gl. (6) geht für $\tau_2 = \tau_3 = 0$, $\alpha_2 = \alpha_3 = \varphi_2 = \varphi_3 = 0^\circ$ über in das Signal nach einem Einzelimpuls

$$U(\varphi_1) = -C \sin \alpha_1 \sin[(\omega_0 + \Delta\omega_0)t + \varphi_1] F(t). \quad (7)$$

$F(t)$ ist die von LOWE und NORBERG⁶ berechnete

Signalform. Die kleine Resonanzabweichung $\Delta\omega_0$ und die Phase φ_1 des Hochfrequenzimpulses haben also — in Übereinstimmung mit den Experimenten — bei alleiniger Beobachtung der niederfrequenten Umhüllenden von $U(\varphi_1)$ keinen Einfluß auf das Signal.

2. Kernsignal nach 2 Impulsen

Gl. (6) reduziert sich für $\tau_3 = 0$, $\alpha_3 = \varphi_3 = 0^\circ$ auf

$$\begin{aligned} U(\varphi_1, \varphi_2) = & -C \cos \alpha_1 \sin \alpha_2 \sin(\omega_0 t + \Delta\omega_0(t - t_1) + \varphi_2) F(t - t_2) \\ & -C \sin \alpha_1 \cos \alpha_2 [\cos \alpha_2 \sin(\Delta\omega_0 t_1 + \Delta\varphi_{12}) \cos(\omega_0 t + \Delta\omega_0(t - t_1) + \varphi_2) \\ & + \cos(\Delta\omega_0 t_1 + \Delta\varphi_{12}) \sin(\omega_0 t + \Delta\omega_0(t - t_1) + \varphi_2)] F(t) \\ & -C \sin \alpha_1 \sin^2 \alpha_2 \cos(\omega_0 t + \Delta\omega_0(t - t_1) + \varphi_2) \sin(\Delta\omega_0 t_1 + \Delta\varphi_{12}) F(t - 2t_1). \end{aligned} \quad (8)$$

a) Der erste Term in Gl. (8) beschreibt ein unmittelbar nach dem 2. Impuls auftretendes Signal. Seine $\cos \alpha_1 \cdot \sin \alpha_2$ -Abhängigkeit erlaubt die häufig angewandte, sehr empfindliche Justierung des 1. Impulses einer Doppelimpulsfolge in Festkörpern (und Flüssigkeiten) mit Signalabfallszeiten $\ll T_1$ auf den Wert $\alpha_1 = 90^\circ$ durch Einstellen von Signallnull.

b) Dem zweiten Term in Gl. (8) entspricht ein scheinbar seit $t = 0$ abklingendes Signal. Es ist nachweisbar, wenn der 2. Impuls eingestrahlt wird, bevor das Signal nach dem 1. Impuls völlig abgeklungen ist.

Der Amplitudenfaktor ist grundsätzlich anders aufgebaut als beim entsprechenden Flüssigkeitssignal [vgl. Gl. (10)]. Anstelle der $\cos^2(\alpha_2/2)$ -Abhängigkeit in Flüssigkeiten, die unabhängig von $\Delta\omega_0$ und $\Delta\varphi_{12}$ ist, tritt eine gekoppelte Abhängigkeit der Signalamplitude von Länge und Phase des 2. Impulses und Resonanzabweichung auf. Beispielsweise gilt für $\Delta\omega_0 = 0$, $\alpha_1 = 90^\circ$

$$\begin{aligned} a) \quad \Delta\varphi_{12} = 0^\circ, \quad U \sim \cos \alpha_2, \\ b) \quad \Delta\varphi_{12} = 90^\circ, \quad U \sim \cos^2 \alpha_2, \end{aligned} \quad (9)$$

was experimentell bestätigt werden konnte (Abb. 3)*. Eine Kontrolle von Gl. (9) ist nur indirekt möglich, da sich für alle Werte $\alpha_2 = 0^\circ, 180^\circ, \dots$ das Festkörperecho überlagert, so daß dessen Amplitude vom Meßwert subtrahiert werden muß.

c) Der dritte Term in Gl. (8) beschreibt das Festkörperecho. Die von POWLES, STRANGE und MANSFIELD^{4, 7, 19} veröffentlichten Experimente und Rechnungen beschränken sich auf die Spezialfälle maximaler oder verschwindender Echoamplitude ($\alpha_1, \alpha_2 = 90^\circ, 180^\circ; \Delta\varphi_{12} = 0^\circ, 90^\circ$) bei Resonanz ($\Delta\omega_0 = 0$) und sind in Gl. (8) ebenso enthalten, wie die in⁸ für $\Delta\varphi_{12} = 0^\circ$ oder 90° aufgestellten Formeln. Der Faktor $\sin(\Delta\omega_0 t_1 + \Delta\varphi_{12})$ in Gl. (8) beschreibt die gemessenen Abhängigkeiten der Echoamplitude von Resonanzabweichung und Phasendifferenz der Impulsmodulationen.

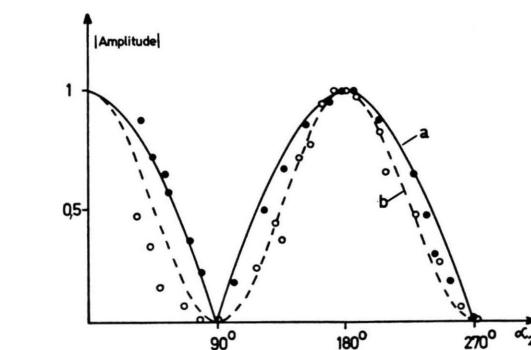


Abb. 3. Abhängigkeit der Amplitude des $F(t)$ -Signalanteils von der Länge des 2. Impulses bei $\Delta\omega_0 = 0$, $\alpha_1 = 90^\circ$. — a) Theoretische Kurve für gleichphasig modulierte Impulse $\Delta\varphi_{12} = 0^\circ$; • Meßpunkte. — b) Theoretische Kurve für $\Delta\varphi_{12} = 90^\circ$; ○ = Meßpunkte (NH_4Cl bei 25°C , Impulsabstände 18 bzw. $21\text{ }\mu\text{s}$).

FIELD^{4, 7, 19} veröffentlichten Experimente und Rechnungen beschränken sich auf die Spezialfälle maximaler oder verschwindender Echoamplitude ($\alpha_1, \alpha_2 = 90^\circ, 180^\circ; \Delta\varphi_{12} = 0^\circ, 90^\circ$) bei Resonanz ($\Delta\omega_0 = 0$) und sind in Gl. (8) ebenso enthalten, wie die in⁸ für $\Delta\varphi_{12} = 0^\circ$ oder 90° aufgestellten Formeln. Der Faktor $\sin(\Delta\omega_0 t_1 + \Delta\varphi_{12})$ in Gl. (8) beschreibt die gemessenen Abhängigkeiten der Echoamplitude von Resonanzabweichung und Phasendifferenz der Impulsmodulationen.

a) Bei gleichphasiger Impulsmodulation und genauer Resonanzjustierung ($\Delta\varphi_{12} = 0^\circ, \Delta\omega_0 = 0$) verschwindet das Echo für alle Impulsabstände^{7, 19, 20}

¹⁸ G. J. KRÜGER, Dissertation, Stuttgart 1961.

* Die zur Bestimmung der Kurven in Abb. 3, 4 und 5 verwendeten Substanzen enthalten z.T. neben den untersuchten Protonen ($I=1/2$) weitere, nichtresonante Spinsorten, was in diesen Fällen aber ohne Belang ist¹³.

¹⁹ J. G. POWLES u. P. MANSFIELD, Phys. Letters **2**, 58 [1962].

²⁰ G. SIEGLE, Diplomarbeit, Stuttgart 1963.

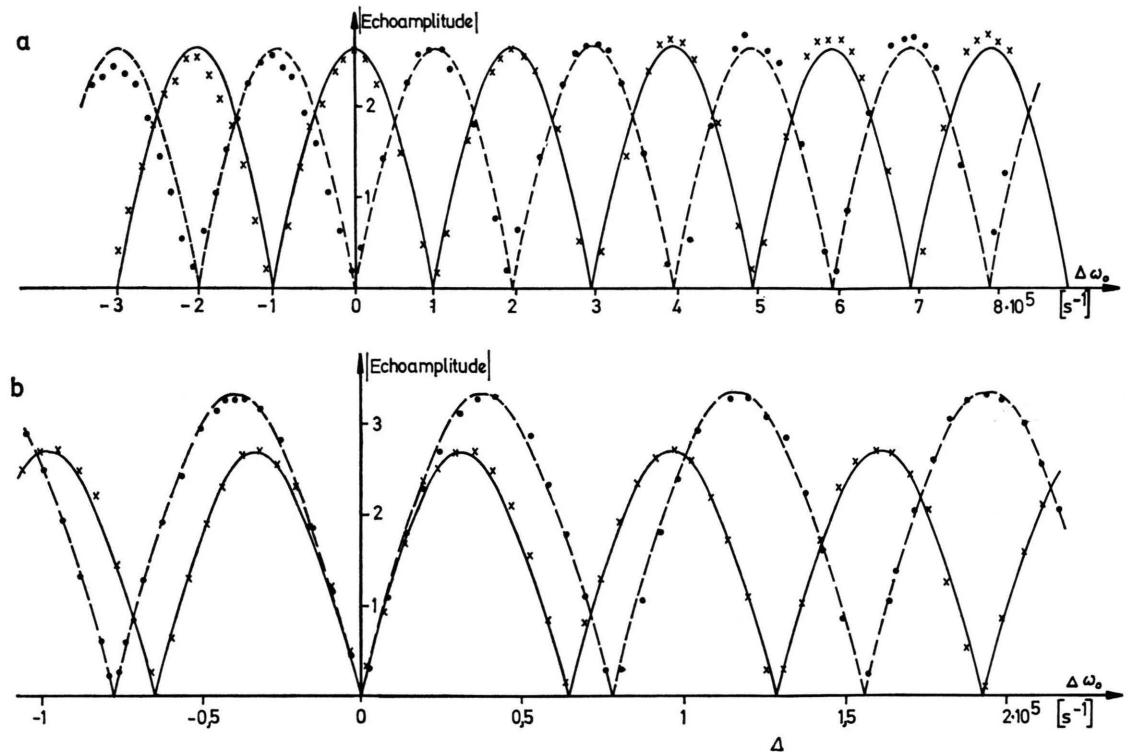


Abb. 4. Amplitude des Echoes nach zwei 90° -Impulsen bei Variation von $\Delta\omega_0$. — a) Impulsabstand $t_1 = 15,5 \pm 0,5 \mu\text{s}$, Phasendifferenz der Impulsmodulationen $\Delta\varphi_{12} = 0^\circ$ (●) bzw. 90° (×). Zugehörige theoretische Kurven (gestrichelt bzw. ausgezogen) gelten für $t_1 = 15,9 \mu\text{s}$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ bei -40°C). — b) Phasendifferenz $\Delta\varphi_{12} = 0^\circ$, Impulsabstände $t_1 = 40 \pm 2 \mu\text{s}$ (×) und $t_1 = 50 \pm 2 \mu\text{s}$ (●). Die theoretischen Kurven (ausgezogen bzw. gestrichelt) gelten für $t_1 = 40,4 \mu\text{s}$ bzw. $48,5 \mu\text{s}$ (NH_4Cl bei $+45^\circ\text{C}$).

β) Bei $\Delta\varphi_{12} = 90^\circ$, $\Delta\omega_0 = 0$ ist die Echoamplitude maximal^{7, 19, 20}.

γ) Außerhalb Resonanz oszilliert die Echoamplitude bei monotoner Änderung von $\Delta\omega_0$ (Impulsabstand $t_1 = \text{const}$) zwischen 0 und dem maximal möglichen Wert, entsprechend bei Änderung von t_1 (dann $\Delta\omega_0 = \text{const}$). Da die Amplitude des Echoes mit wachsendem t_1 schnell auf Null abnimmt^{13, 20, 21}, ist der 2. Fall nur bei genügend großen Werten $\Delta\omega_0$ nachweisbar⁸. Eine quantitative Überprüfung zeigt Abb. 4.

Die $\sin(\Delta\omega_0 t_1 + \Delta\varphi_{12})$ -Abhängigkeit ermöglicht meßtechnische Anwendungen des Festkörperechos:

α) Resonanzjustierung

In „Resonanz“ hat die Präzessionskreisfrequenz der Kernspins den über die Probe gemittelten Wert $\omega_0 = -\gamma_1 H_0$ ($\Delta\omega_0 = 0$).

Zur Einstellung wird häufig die in Gl. (7) enthaltene $\sin(\omega_0 + \Delta\omega_0)t$ -Abhängigkeit des Kern-

signals nach einem Einzelimpuls benutzt: Nach Zuminzung eines Hochfrequenzsignals ($\sim \sin \omega_0 t$) konstanter Amplitude kann auf Schwebungsnull, d.h. $\Delta\omega_0 = 0$ eingestellt werden. Das Verfahren bewährt sich bei Signalabfallszeiten in der Größenordnung 1 ms gut und erlaubt dann Einstellgenauigkeiten bis zu $|\Delta H_0/H_0| = |\Delta\omega_0/\omega_0| \approx 10^{-6}$.

Bei schnellen Signalabfällen ($< 50 \mu\text{s}$) in Festkörpern sind Schwebungen aber nur bei relativ großen Resonanzabweichungen festzustellen, so daß die erreichbare Genauigkeit auf $\approx 5 \cdot 10^{-4}$ abfällt. Hier ermöglicht das Festkörperecho nach 2 gleichphasigen 90° -Impulsen eine erhebliche Verbesserung:

Die Echoamplitude ist nach Gl. (8) für $\Delta\varphi_{12} = 0^\circ$ proportional zu $\sin \Delta\omega_0 t_1$. Bei genauer Justierung $\Delta\omega_0 = 0$ verschwindet demnach das Echo für alle Impulsabstände t_1 . Die erreichbare Genauigkeit ist bei einem Signal-Rausch-Verhältnis von 40:1 (für das Echo bei $\sin(\Delta\omega_0 t_1 + \Delta\varphi_{12}) = 1$) und einem Impulsabstand $t_1 = 20 \mu\text{s}$ besser als 10^{-5} .

²¹ P. MANSFIELD u. D. WARE, Phys. Letters 22, 133 [1966].

β) Phasenjustierung

Die Echoamplitude ist für $\Delta\omega_0 = 0$ proportional zu $\sin \Delta\varphi_{12}$, so daß praktisch beliebige Werte $\Delta\varphi_{12}$ einstellbar sind. Die Genauigkeit der Justierung $\Delta\varphi_{12} = 90^\circ$ ist etwa $\pm 5^\circ$.

Die neuartige $\sin^2 \alpha_2$ -Abhängigkeit des Amplitudenfaktors (im Gegensatz dazu: $\sin^2(\alpha_2/2)$ beim HAHNSchen Flüssigkeitsecho) wurde ebenfalls experimentell bestätigt (Abb. 5).

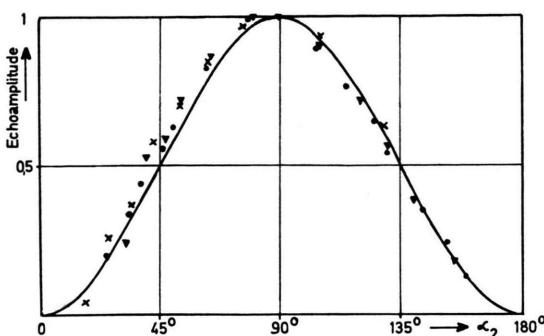


Abb. 5. Amplitude des Festkörperechos als Funktion der Länge α_2 des zweiten Impulses ($\alpha_1 = 90^\circ$). — Ausgezogen: Berechnete $\sin^2 \alpha_2$ -Abhängigkeit. (× DPPH — 80 °C, • DPPH + 30 °C, ▼ NH₄Cl + 30 °C).

3. Kernsignale nach 3 Impulsen

Die in Gl. (6) auftretenden Signalanteile $F(t)$, $F(t - t_1)$ und das „virtuelle“ Echo $F(t - t_2 + t_1)$ sind nach dem 3. Impuls praktisch abgeklungen und daher nicht zu beobachten.

Zur vereinfachten Diskussion der verbleibenden 6 Signalanteile wird der experimentell leicht zu verwirklichende Spezialfall fehlender Resonanzabweichung ($\Delta\omega_0 = 0$) behandelt. Dabei treten im allgemeinen nach dem 3. Impuls noch alle 6 Signalanteile auf. Sie können jedoch bei geeigneter Wahl der Versuchsparameter getrennt beobachtet werden, da ihre Amplitudenfaktoren glücklicherweise unterschiedlich sind.

Aus Gl. (6) sind leicht Bedingungen für Längen und Phasen der Impulse zu entnehmen, um die Signalanteile einzeln mit möglichst großer Amplitude beobachten zu können:

* Für Impulsabstände $t_2 - t_1$, $t_1 \rightarrow 0$ muß sich für $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$ natürlich dasselbe Signal wie für $\alpha_1 = 270^\circ$ in Gl. (11) ergeben. Das hier vernachlässigte virtuelle Echo $F(t - t_2 + t_1)$ geht in diesem Fall gerade über in die gesuchte Funktion $F(t)$.

	α_1	α_2	α_3	$\Delta\varphi_{12}$	$\Delta\varphi_{23}$
$F(t - t_2)$	180°	180°	90°	beliebig	beliebig
$F(t - 2t_2)$	90°	180°	90°	90° oder 0° oder 90°	0° oder 90°
$F(t - 2t_1)$	90°	90°	180°	90°	0° oder 90°
$F(t - 2t_2 + t_1)$	180°	90°	90°	beliebig	90°
$F(t - 2t_2 + 2t_1)$	90°	90°	90°	90°	0°
$F(t - t_2 - t_1)$	90°	90°	90°	0°	90°

Tab. 1. Impulsprogramme zur getrennten Beobachtung der Festkörpersignale nach 3 Impulsen bei $\Delta\omega_0 = 0$. Alle Zahlenwerte können auch um Vielfache von 180° vergrößert werden.

Es darf jedoch *kein Signal* auftreten, wenn z.B. $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$, $\Delta\varphi_{12} = \Delta\varphi_{23}$ ist*.

Die 6 verschiedenen Signale konnten mit Hilfe obiger Tabelle nachgewiesen werden, experimentelle Belege für die 5 Echos zeigen die Abb. 6a—e.

Die Pfeile auf den Abbildungen geben die aus den Bildungsgesetzen und den Impulsabständen *berechneten* Lagen der Echomaxima an, die mit den gemessenen gut übereinstimmen**.

Die Impulsabstände mußten ungleich gewählt werden, damit die Echomaxima nach dem 3. Impuls liegen. Da die Echoamplituden z.T. unterschiedlich schnell bei wachsendem Impulsabstand abnehmen (experimenteller Befund), sind die Echoamplituden in Abb. 6 verschieden.

Dem Echo an der Stelle $t = t_2 + t_1$ entspricht das „stimulierte Echo“ in Flüssigkeiten. Seine in Gl. (6) enthaltenen Amplitudenabhängigkeiten von einer Resonanzabweichung $\Delta\omega_0$ (bei $\Delta\varphi_{12} = \Delta\varphi_{23} = 0^\circ$

$$\sin^2 \Delta\omega_0(t_2 - t_1) \cos \Delta\omega_0 t_1$$

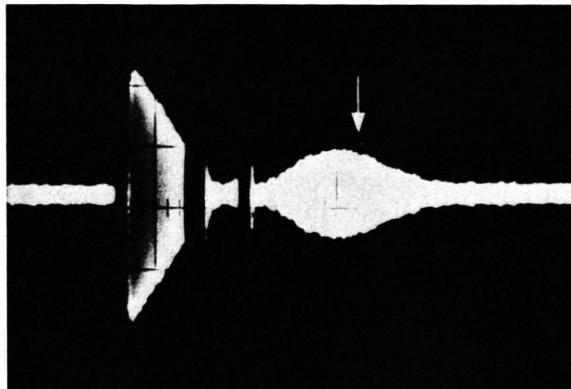
bzw. bei $\Delta\varphi_{12} = 0^\circ$, $\Delta\varphi_{23} = 90^\circ$

$$\cos^2 \Delta\omega_0(t_2 - t_1) \cos \Delta\omega_0 t_1$$

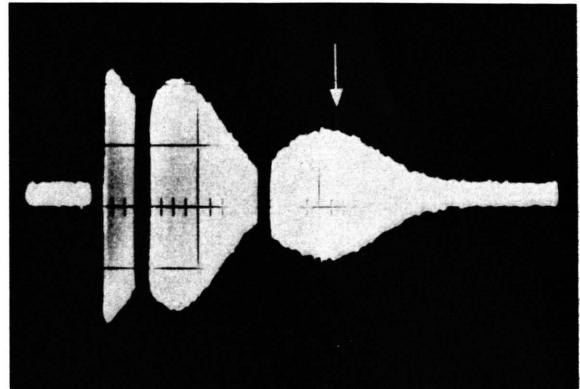
unterscheidet es von den anderen Echos. Sie wurden daher experimentell besonders kontrolliert (Abb. 7). Auch hier stimmt die rechnerisch ermittelte Abhängigkeit im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem experimentellen Ergebnis überein.

Insgesamt zeigt die Übereinstimmung der Messungen mit den experimentellen Ergebnissen, daß die Amplitudenfaktoren der Gl. (6) die Abhängigkeiten der Signalhöhen von den Versuchsparametern

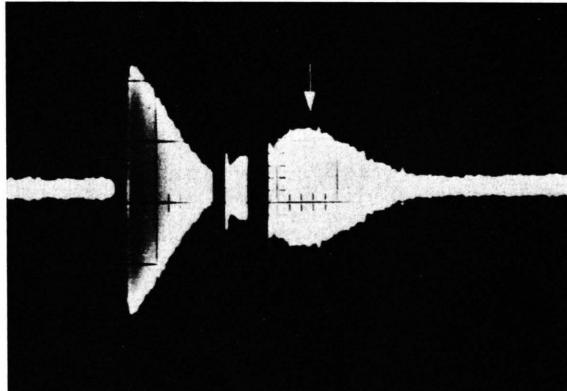
** Es kann erwartet werden, daß die Übereinstimmung noch besser wird, wenn der Einfluß der beim Experiment nicht vernachlässigbar kurzen Impulsdauer berücksichtigt wird¹³.



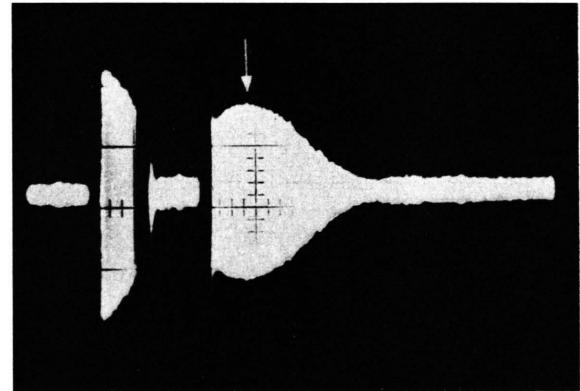
a) $F(t - 2t_2)$. $\alpha_1 = \alpha_3 = 90^\circ$, $\alpha_2 = 180^\circ$,
 $\Delta\varphi_{12} = 0^\circ$, $\Delta\varphi_{23} = 90^\circ$.



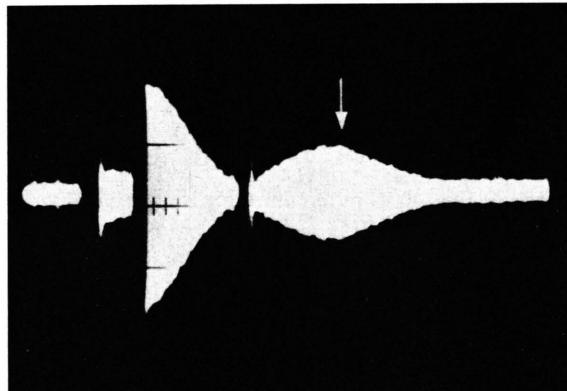
d) $F(t - 2t_2 - 2t_1)$. $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$,
 $\Delta\varphi_{12} = 90^\circ$, $\Delta\varphi_{23} = 0^\circ$.



b) $F(t - 2t_1)$. $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ$, $\alpha_3 = 180^\circ$,
 $\Delta\varphi_{12} = 90^\circ$, $\Delta\varphi_{23} = 0^\circ$.



e) $F(t - t_2 - t_1)$. $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$,
 $\Delta\varphi_{12} = 0^\circ$, $\Delta\varphi_{23} = 90^\circ$.



c) $F(t - 2t_2 + t_1)$. $\alpha_1 = 180^\circ$, $\alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$,
 $\Delta\varphi_{12} = 0^\circ$, $\Delta\varphi_{23} = 90^\circ$.

gut beschreiben. Über in der vorliegenden Arbeit nicht erwähnte Untersuchungen von Amplitude und Form der Funktionen F selbst und den sich daraus ergebenden meßtechnischen Anwendungen der

Abb. 6. Die 5 verschiedenen Festkörperechos nach 3 Impulsen. Die Pfeile geben die nach Gl. (6) erwarteten Lagen der Echomaxima an. Die Impulse werden zu Beginn der dunklen Lücken in den Abbildungen eingestrahlt (Breite der Lücke = Impulsdauer + Totzeit). $\boxed{20 \mu\text{s}}$
 $(\text{CaSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O bei } -10^\circ\text{C})$.

Festkörpersignale wird — ebenso wie über eine Erweiterung der vorliegenden Ergebnisse auf Substanzen mit einer zweiten, nichtresonanten Spinsorte S — noch berichtet werden.

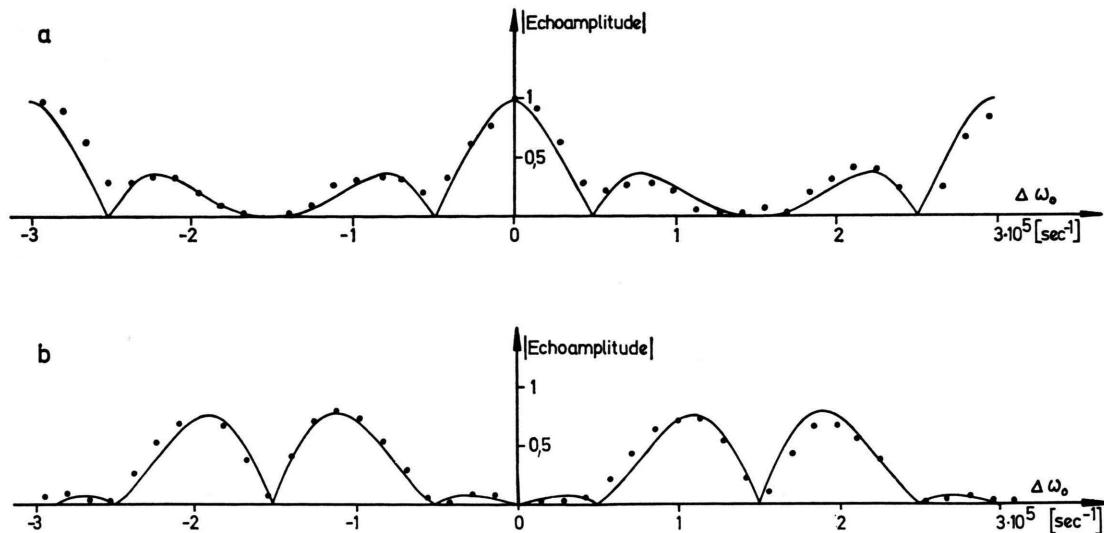


Abb. 7. Echoamplitude des stimulierten Echos im Festkörper nach drei 90°-Impulsen in Abhängigkeit von der Resonanzabweichung $\Delta\omega_0$ bei Impulsabständen $t_2 - t_1 = \frac{1}{3}t_1 = 10,3 \pm 0,5 \mu\text{s}$. Phasen der Impulsmodulationen in a) $\Delta\varphi_{12} = 0^\circ$, $\Delta\varphi_{23} = 90^\circ$, in b) $\Delta\varphi_{12} = \Delta\varphi_{23}$. — Ausgezogen: Berechnete Abhängigkeiten für $t_2 - t_1 = \frac{1}{3}t_1 = 10,5 \mu\text{s}$, Amplitudenanpassung nur in a) für $\Delta\omega_0 = 0$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ bei -196°C).

3. Vergleich mit Kernsignalen im inhomogenen äußeren Magnetfeld

Die in Gl. (6) enthaltenen Abhängigkeiten der Signalamplituden von den Versuchsparametern sowie die Form der Signale sind durch den säkularen Anteil der dipolaren Wechselwirkung bestimmt. Das substanzinnere Feld, das der Spin i durch diese bilineare Kopplung am Ort seines Nachbarn j erzeugt, ist u. a. von der Orientierung des Spins i im äußeren Magnetfeld bestimmt und zeitlich nicht konstant — die Orientierung ändert sich z. B. beim Einstrahlen eines äußeren Hochfrequenzfelds.

Den Festkörpersignalen in Gl. (6) sollen nun die bekannten Signale gegenübergestellt werden, die bei linearer Kopplung voneinander unabhängiger Einzelspins $I = 1/2$ an ein zeitlich konstantes, aber räumlich inhomogenes Magnetfeld möglich sind. Sie

sind aus den einfachen Blochschen Gleichungen^{2,14} (für $T_1, T_2 \rightarrow \infty$, um einen Vergleich mit Gl. (6) zu ermöglichen) oder auch aus Gl. (2) mit

$$H^{*'} = H^\Delta(\mathbf{r}) + H^\Delta$$

zu berechnen. ($H^\Delta(\mathbf{r})$ = Operator der Magnetfeldinhomogenität, $|H^{*'}| \ll |H^{1*}|$).

Das Ergebnis für 3 Impulse zeigt Gl. (10), die als Spezialfälle auch die Signale nach 1 und 2 Impulsen enthält¹³. (Abkürzungen definiert wie in Gl. (6), $G(\tau) = \text{Signalform} = \text{Fourier-Transformierte der zu } \Delta\omega_0 \text{ symmetrisch angenommenen Magnetfeldinhomogenität.})$ Die Signale lassen sich einfach in Flüssigkeiten nachweisen, wenn gilt $T_1, T_2 \gg \text{Signalabfallszeit}$ und Diffusion vernachlässigt werden kann. Sie werden im folgenden daher abkürzend als Flüssigkeitssignale bezeichnet.

$$\begin{aligned}
 U(\alpha_{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3}^{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3}) = & -C \sin \alpha_1 \sin^2(\alpha_2/2) \sin^2(\alpha_3/2) \sin[\omega_0 t + \Delta\omega_0(\tau_3 + \tau_2 + \tau_1) + \Delta\varphi_{23} + \Delta\varphi_{12} + \varphi_3] \\
 & \times G(\tau_3 + \tau_2 + \tau_1) \\
 & + C \sin \alpha_1 \cos^2(\alpha_2/2) \sin^2(\alpha_3/2) \sin[\omega_0 t + \Delta\omega_0(\tau_3 + \tau_2 - \tau_1) + \Delta\varphi_{23} - \Delta\varphi_{12} + \varphi_3] G(\tau_3 + \tau_2 - \tau_1) \\
 & + C \sin \alpha_1 \sin^2(\alpha_2/2) \cos^2(\alpha_3/2) \sin[\omega_0 t + \Delta\omega_0(\tau_3 - \tau_2 - \tau_1) - \Delta\varphi_{23} - \Delta\varphi_{12} + \varphi_3] G(\tau_3 - \tau_2 - \tau_1) \\
 & - C \sin \alpha_1 \cos^2(\alpha_2/2) \cos^2(\alpha_3/2) \sin[\omega_0 t + \Delta\omega_0(\tau_3 - \tau_2 + \tau_1) - \Delta\varphi_{23} + \Delta\varphi_{12} + \varphi_3] G(\tau_3 - \tau_2 + \tau_1) \\
 & - C \cos \alpha_1 \sin \alpha_2 \sin^2(\alpha_3/2) \sin[\omega_0 t + \Delta\omega_0(\tau_3 + \tau_2) + \Delta\varphi_{23} + \varphi_3] G(\tau_3 + \tau_2) \\
 & + C \cos \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos^2(\alpha_3/2) \sin[\omega_0 t + \Delta\omega_0(\tau_3 - \tau_2) - \Delta\varphi_{23} + \varphi_3] G(\tau_3 - \tau_2) \\
 & + (C/2) \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \sin \alpha_3 \{ \sin[\omega_0 t + \Delta\omega_0(\tau_3 + \tau_1) + \Delta\varphi_{12} + \varphi_3] G(\tau_3 + \tau_1) \\
 & \quad + \sin[\omega_0 t + \Delta\omega_0(\tau_3 - \tau_1) - \Delta\varphi_{12} + \varphi_3] G(\tau_3 - \tau_1) \} \\
 & - C \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \sin \alpha_3 \sin[\omega_0 t + \Delta\omega_0 \tau_3 + \varphi_3] G(\tau_3).
 \end{aligned} \tag{10}$$

Sieht man von Faktoren K ab, die bei Festkörpern [Gl. (6)] die Form der Signalanteile verändern können, so zeigt der Vergleich von Gl. (6) und Gl. (10), daß sich im allgemeinen Fall nach 1, 2 und 3 Impulsen für den Festkörper mit einheitlicher Kernspinsorte $I = 1/2$ alle — aber keine zusätzlichen — aus den Lösungen der Blochschen Gleichungen bereits bekannten Signalanteile ergeben. Insbesondere enthält Gl. (6) alle auch in Flüssigkeiten auftretenden Echos. Grundsätzliche Unterschiede bestehen jedoch z. T. bei den verschiedenen Amplitudenfaktoren, d. h. bei der Abhängigkeit der Signalamplituden von den Versuchsparametern. Da sich in Flüssig-

keiten alle Signale nach Folgen mit mehr als 3 Impulsen rekursiv aus den nach 3 Impulsen vorhandenen ableiten lassen²², sind für diese Fälle auch in Festkörpern *keine*, nicht bereits aus Lösungen der Blochschen Gleichungen bekannten Signale zu erwarten.

Herrn Prof. Dr. H. O. KNESER danke ich für die Förderung dieser Arbeit und kritische Durchsicht des Manuskripts, den Herren Dr. F. NOACK und Dr. U. HAEBERLEN für nützliche Hinweise und Diskussionen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Arbeit durch Sachbeihilfen.

²² R. HAUSER, Dissertation, Stuttgart 1964.

Ein einfaches Modell für Elektronenkanonen mit gekrümmter Kathodenoberfläche *

ROLF LAUER

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig)

(Z. Naturforsch. **23 a**, 100—109 [1968]; eingegangen am 6. Oktober 1967)

Das elektrische Feld in Elektronenkanonen mit Kugelkathoden wird in Kathodennähe durch ein Zentraffeld, in der Nähe von Wehnelt- und Anodenblende als kurze Linsenfelder und zwischen diesen beiden Blenden durch ein ebenes Feld dargestellt. Lage und Größe des Brennflecks ergeben sich bei diesem Modell als Funktionen von Kathodenradius, gegenseitigen Abständen der Elektroden und den Elektrodenpotentialen. — Erhöht man das Wehneltpotential, ausgehend vom Sperrpotential, so läuft der Brennfleck aus der Elektronenkanone heraus durch den Anodenraum ins Unendliche, springt dann in den Raum hinter der Kathode um und nähert sich ihr wieder. Der Brennfleckradius ist proportional zum Abstand des Brennflecks von einer nahe bei der Kathodenkugel gelegenen Ebene und, für kleine Kathodenkugeln, proportional zum Kathodenradius.

I.

Es ist bekannt, daß die von einer Elektronenkanone ausgesandten paraxialen Strahlen von einem senkrecht auf der optischen Achse gelegenen kleinsten Querschnitt, dem sogenannten Brennfleck, herzukommen scheinen. Durchmesser und Lage des Brennflecks hängen von der Geometrie und den elektrischen Daten der Kanone ab. Da es sehr schwierig ist, den Strahlengang in einem solchen System exakt zu berechnen, ist man darauf angewiesen, sich die Kenntnis über die Brennfleckdaten anhand von Modellen zu verschaffen.

Die einfachste Modellvorstellung geht von einer ebenen Kathodenfläche aus¹. Die Brennfleckgröße in diesem System ist unabhängig von der Ausdehnung des emittierenden Kathodenbereiches². Im

Experiment werden dagegen meist gekrümmte Kathodenflächen, z. B. Haarnadel oder Spitzenkathoden verwendet, bei denen eine starke, bei kleinsten Kathoden allerdings wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht mehr quantitativ erfassbare Abhängigkeit der Brennfleckgröße vom Kathodenradius beobachtet wird. Das Modell mit ebener Kathode stellt daher nur eine sehr schlechte Näherung für die in der Praxis vorkommenden Systeme dar. Es soll im folgenden durch ein Modell mit Kugelkathode ersetzt werden, mit dessen Hilfe die Radiusabhängigkeit bis zu kleinsten Kathodenkugeln (Modell für die Spitzenkathode) rechnerisch ermittelt werden kann. Außerdem soll es den Einfluß des Wehnelt-Potentials auf Brennflecklage und Brennfleckgröße beschreiben.

* Auszugsweise vorgetragen am 2. 9. 1966 auf dem Sixth International Congress for Electron Microscopy in Kyoto; s. auch R. LAUER u. K.-J. HANSZEN, Electron Microscopy 1966, 6th Intern. Congr. for El. Microsc. Bd. I, Tokyo 1966, S. 129.

¹ Zum Beispiel: J. DOSSE, Z. Phys. **115**, 530 [1940].

² W. GLASER, Grundlagen der Elektronenoptik, Wien 1952, S. 272 ff.