

Kernmagnetische Resonanzsignale in Festkörpern mit zwei verschiedenen Spinsorten

G. SIEGLE

I. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart (TH)

(Z. Naturforsch. **23a**, 556–562 [1968]; eingegangen am 29. Dezember 1967)

In solids containing spins $I=1/2$ only, the NMR-transients in solids are given approximately by formulas derived earlier¹. They can be extended to solids with a second, but nonresonant kind of spins S using a simple substitution. The results are exact to second order in the pulse distances and include the dependences of the signal amplitudes on experimental parameters e. g. pulse lengths etc.

If the phases of the modulation of two 90° -pulses differ by 0° or 90° , a calculation up to the fourth order yields approximations of the shapes of the resulting echoes². It is shown that the sum of these echo amplitudes in certain cases agree with the shape of the free-induction-decay³ after a single pulse. If the spins S fluctuate rapidly with respect to the Larmor period the echo amplitudes show a strong dependence on variations of the external Zeeman field and the temperature. The results are checked by experiments.

Die Magnetisierung der Kernspins einer Probe kann im äußeren Magnetfeld H_0 durch ein zusätzliches, hochfrequent modulierte Feld H_1 senkrecht zu H_0 aus der Gleichgewichtslage gedreht werden. Bei den zu besprechenden Impulsexperimenten wird dazu das H_1 -Feld während kurzer Zeiten (typisch $1 - 2 \mu\text{s}$) eingestrahlt; die danach um die H_0 -Richtung präzessierende Magnetisierung induziert dann in einer senkrecht zu H_0 angebrachten Nachweisspule die Signalspannung.

Experimentell^{2, 4, 5} zeigte sich dabei, daß die Amplituden dieser Signale bei Festkörpern wesentlich anders von den Versuchsparametern (z. B. Impulslängen) abhängen können als bei Flüssigkeiten im inhomogenen äußeren Magnetfeld (Hahn'sche Kernspinechos⁶). Ursache hierfür sind die unterschiedlichen Eigenschaften des effektiven Magnetfelds, dem die Kerne ausgesetzt sind: Bei Festkörpern tritt zu H_0 hauptsächlich ein durch die statischen Anteile der bilinearen Wechselwirkungen der Spins bestimmtes substanzinneres Feld. In niederviskosen Flüssigkeiten mittelt sich dieses völlig aus, so daß in 1. Näherung nur noch die zeitlich konstante Inhomogenität des äußeren Magnetfelds über die Probe hinweg einen Beitrag ergibt.

Die Eigenschaften der Festkörpersignale können für wenige Impulse⁷ (hier $1 - 3$) näherungsweise aus geeignet zusammengesetzten Lösungen der Be-

wegungsgleichung für die Dichtematrix entnommen werden. Mit diesem, schon verschiedentlich zur Deutung der Signale nach einem oder mehreren Impulsen angewandten Verfahren^{1-5, 7} läßt sich auch eine geschlossene Näherungslösung für die Amplituden aller Signale nach 1, 2 und 3 Impulsen angeben¹, die zugleich deren Abhängigkeiten von den Versuchsparametern enthält – von der Resonanzabweichung des äußeren Magnetfelds sowie von den Phasen der hochfrequenten Modulation, Längen und Amplituden der Impulse.

MANSFIELD² berechnete zuerst Kernsignale in Festkörpern mit einer zweiten, nichtresonanten Spinsorte S . Im Gegensatz zu Substanzen mit nur einer Spinsorte $I=1/2$ ergab sich, daß in Resonanz bei gleichphasig modulierten Impulsen ein Echo auftritt, dessen Amplitude bei kleinen Impulsabständen durch die Wechselwirkung der I - mit den S -Spins bestimmt ist. Experimentelle Anwendungen hierzu wurden von HUTCHINS und DAY⁸ sowie WARREN und NORBERG⁹ veröffentlicht.

In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, daß die Signale in Festkörpern mit 2 Spinsorten leicht näherungsweise aus den Ergebnissen für Substanzen mit nur einer Spinsorte abgeleitet werden können. Weiterhin wird für das Echo nach zwei 90° -Impulsen gezeigt, daß sich bei Phasendifferenzen 0° und 90° der Impulsmodulation seine Form im

¹ G. SIEGLE, Z. Naturforsch. **23a**, 91 [1968].

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

³ I. J. LOWE u. R. E. NORBERG, Phys. Rev. **107**, 46 [1957].

⁴ J. G. POWLES u. J. H. STRANGE, Proc. Phys. Soc. London **82**, 6 [1963].

⁵ R. HAUSSER u. G. SIEGLE, Phys. Letters **19**, 356 [1965].

⁶ E. L. HAHN, Phys. Rev. **80**, 580 [1950].

⁷ J. S. WAUGH u. C. H. WANG, Phys. Rev. **162**, 209 [1967].

⁸ D. H. HUTCHINS u. S. M. DAY, Bull. Am. Phys. Soc. **11**, 171 [1966].

⁹ W. W. WARREN u. R. E. NORBERG, Phys. Rev. **154**, 277 [1967].



allgemeinen von der des Signals nach einem Einzelimpuls unterscheidet², die rechnerisch zu ermittelnde Summe der in den 2 Fällen auftretenden Echos jedoch häufig nicht mehr. Die Amplituden der Echos sind außerdem bei konstantem Impulsabstand dann stark von der Proben temperatur und der äußeren Magnetfeldstärke abhängig, wenn sich der Spin S während einer Larmor-Präzessionsperiode der Spins I häufig umorientiert. Die rechnerischen Ergebnisse werden durch Messungen bestätigt, die vorwiegend

an polykristallinen Proben des freien Radikals 1,2-Diphenyl-2-picryl-hydrazyl durchgeführt wurden, das neben Protonen I ein ungepaartes Elektron als nicht-resonante Spinsorte S enthält.

1. Ableitung der Kernsignale aus der Formel für Substanzen mit nur einer Spinsorte

Die Amplitude der Kernsignale nach n Impulsen wird mit Gl. (1) berechnet (Voraussetzungen und Ableitung vgl. 1):

$$U\left(\begin{smallmatrix} \alpha_1 & \dots & \alpha_n \\ \varphi_1 & & \varphi_n \end{smallmatrix}\right) = \frac{C}{\text{Sp } I_x^2} \text{Sp}(I_x \cos \omega_0 t - I_y \sin \omega_0 t) \exp\left\{\left(-i/\hbar\right) H^{*'}(t - t_{n-1})\right\} J\left(\begin{smallmatrix} \alpha_n \\ \varphi_n \end{smallmatrix}\right) \dots \quad (1)$$

$$\dots \exp\left\{\left(-i/\hbar\right) H^{*'} t_1\right\} J\left(\begin{smallmatrix} \alpha_1 \\ \varphi_1 \end{smallmatrix}\right) I_z J^{-1}\left(\begin{smallmatrix} \alpha_1 \\ \varphi_1 \end{smallmatrix}\right) \exp\left\{(i/\hbar) H^{*'} t_1\right\} \dots J^{-1}\left(\begin{smallmatrix} \alpha_n \\ \varphi_n \end{smallmatrix}\right) \exp\left\{(i/\hbar) H^{*'}(t - t_{n-1})\right\}.$$

(Die Impulse – charakterisiert durch Operatoren J – werden zu den Zeiten $0, t_1, \dots, t_{n-1}$ eingestrahlt; α_n = Drehwinkel der Magnetisierung durch den n -ten Impuls, der die Modulationsphase φ_n gegenüber einem kohärent durchschwingenden Oszillator hat; $C \sim H_0/T$ = Konstante; T = absolute Temperatur; I_x, I_y, I_z = Komponente des Drehimpulsoperators, $\omega_0 = -\gamma_I H_0$ mit γ_I = gyromagn. Verhältnis der Kernspins I , H_0 = Stärke des äußeren Magnetfelds; t = Zeitpunkt der Messung, liegt nicht wesentlich später als das Ende des Signalabfalls nach einem Impuls.)

Der in Gl. (1) einzusetzende Hamilton-Operator ist für Substanzen mit nur einer Spinsorte $I = 1/2$

$$H^{*'} = H^{II} + H^A, \quad (2)$$

mit einer weiteren, nichtresonanten Spinsorte S

$$H^{*'} = H^{II} + H^A + H^{IS} + H^{SS}. \quad (3)$$

Dabei stehen H^{II}, H^{IS}, H^{SS} für die dipolare und Austauschwechselwirkungen der Spins I und S unter- und miteinander (vgl. 10),

$$H^A = -\gamma_I \hbar \Delta H_0 I_z = \hbar \Delta \omega_0 I_z < H^{II}, H^{IS},$$

für die Resonanzabweichung $\Delta H_0 = \frac{-\Delta \omega_0}{\gamma_I}$ des äußeren Magnetfelds.

Die sich beim Übergang von Gl. (2) zu Gl. (3) ergebenden Folgerungen für die aus Gl. (1) in Form von Reihen zu berechnenden Signalamplituden sind rasch zu übersehen:

Der Anteil H^{SS} vertauscht mit dem Drehimpulsoperator I der zu beobachtenden Kernspins, beein-

flußt daher die Signale erst in höherer als 2. Näherung und kann zunächst vernachlässigt werden. $H^{IS} = \sum_{k,a} c_{ka} S_{az} I_{kz}$ stimmt formal mit dem Operator für die Resonanzabweichung H^A überein, und auch das H^{IS} zuzuordnende substanzinnere Feld am Kernort soll wie H^A als zeitlich konstant vorausgesetzt werden: Die Auswirkungen von Resonanzabweichung bzw. einer zusätzlichen Spinsorte werden sich daher weitgehend entsprechen.

In Gl. (1) sind jedoch die H^{IS} enthaltenden Operationen nicht wie für H^A exakt ausführbar, so daß an Stelle der trigonometrischen Funktionen $\frac{\sin}{\cos} \Delta \omega_0 \tau$ Reihenentwicklungen treten. Glieder mit dem 1. Moment der Kernresonanz-Absorptionslinie

$$|M_1| = \frac{1}{\hbar \text{Sp } I_x^2} \text{Sp}[H^{IS}, I_y] I_x$$

entfallen, für das 2. Moment gilt

$$M_2 = M_2^{II} + M_2^{IS}$$

$$\left(M_2^{II} = \frac{-1}{\hbar^2 \text{Sp } I_x^2} [H^{II}, I_x]^2; \right.$$

$$M_2^{IS} = \frac{-1}{\hbar^2 \text{Sp } I_x^2} \text{Sp}[H^{IS}, I_x]^2 \left. \right);$$

solange $\langle S_z \rangle \ll 1$, $H^{IS} < H^{II}$ gültig ist, läßt sich eine einfache Substitution angeben, mit der das Kernsignal exakt bis zur 2. Ordnung aus den Formeln für Substanzen mit einer Spinsorte $I = 1/2$ ermittelt werden kann:

Man ersetzt die Resonanzabweichung $\Delta \omega_0$ durch $\Delta \omega_0' + \delta \omega$, wobei $\delta \omega$ für die Wirkung der $I-S$ Wechselwirkung steht. Der in $\delta \omega$ ungerade Funktionsanteil entfällt, für den geraden der Form $\cos \delta \omega \tau$

¹⁰ A. ABRAGAM, The Principle of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961.

wird eine Reihentwicklung $\cos \delta \omega \tau \approx 1 - \frac{\tau^2}{2!} M_2^{IS}$ gemacht und die Produktbildung mit den Reihen F [z. B. $F(\tau) \approx 1 - \frac{\tau^2}{2!} M_2^{II}$] nach dem quadratischen Glied abgebrochen.

Für einen qualitativen Überblick kann man – solange $H^{IS} \ll H^{II}$ ist – die Funktionen F auch in geschlossener Form stehen lassen, die Stellen maximaler Signalamplituden bleiben dann erkennbar.

Von der Gültigkeit der Substitution überzeugt man sich leicht durch Auswertung von Gl. (1) für einfache Fälle, z. B. für *einen* Impuls¹¹. Die experimentell beobachteten Abfälle der maximalen Echoamplituden bei wachsenden Impulsabständen sind in der vorliegenden Näherung nicht zu erfassen^{2, 4, 11}.

Die Substitution führt zu keinen neuen Abhängigkeiten der Signalamplituden von Impulslängen und Resonanzabweichung, die folgenden Beispiele beschränken sich daher auf 90° -Impulse und $\Delta \omega_0' = 0$.

a) Zwei Impulse

Für das Festkörperecho gilt für Substanzen mit einheitlicher Kernspinsorte¹ –

$$U \begin{pmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 \\ \varphi_1 & \varphi_2 \end{pmatrix} = -C \sin \alpha_1 \sin^2 \alpha_2 \cos(\omega_0 t + \Delta \omega_0(t - t_1) + \varphi_2) \sin(\Delta \omega_0 t_1 + \Delta \varphi_{12}) F(t - 2 t_1) \quad (4)$$

($\Delta \varphi_{12} = \varphi_1 - \varphi_2$), woraus nach Ausführung der angegebenen Substitution für den Sonderfall $\Delta \omega_0' = 0$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ$ folgt

bei $\Delta \varphi_{12} = 90^\circ$:

$$\begin{aligned} U \begin{pmatrix} 90^\circ & 90^\circ \\ 0^\circ & 90^\circ \end{pmatrix} &\approx -C \sin \omega_0 t \left[1 - \frac{(t-2 t_1)^2}{2!} M_2 - t_1(t-t_1) M_2^{IS} \right] \\ &\approx -C \sin \omega_0 t \left[1 - \left(\frac{(t-2 t_1)^2}{2!} + t_1(t-t_1) \right) M_2^{IS} \right] F(t-2 t_1), \end{aligned} \quad (5 a)$$

bei $\Delta \varphi_{12} = 0^\circ$:

$$U \begin{pmatrix} 90^\circ & 90^\circ \\ 0^\circ & 0^\circ \end{pmatrix} \approx C \sin \omega_0 t t_1(t-t_1) M_2^{IS} \approx C \sin \omega_0 t t_1(t-t_1) M_2^{IS} F(t-2 t_1). \quad (5 b)$$

Gl. (5) entspricht erwartungsgemäß dem Ergebnis von MANSFIELD².

Ein Vergleich von Gl. (5 a) und (5 b) zeigt, daß die Signalmaxima zu verschiedenen Zeiten erscheinen müssen: In Gl. (5 a) wird es durch das Glied $t_1(t-2 t_1) M_2^{IS}$ zu Zeiten $t > 2 t_1$ verschoben, in Gl. (5 b) nach $t < 2 t_1$. Da aber die Impulsdauern nicht vernachlässigbar kurz sind im Vergleich zu den Impulsabständen, kann man nur erwarten, daß das Maximum von $U \begin{pmatrix} 90^\circ & 90^\circ \\ 0^\circ & 0^\circ \end{pmatrix}$ früher erscheint als von $U \begin{pmatrix} 90^\circ & 90^\circ \\ 0^\circ & 90^\circ \end{pmatrix}$. Abb. 1 zeigt eine experimentelle Bestätigung.

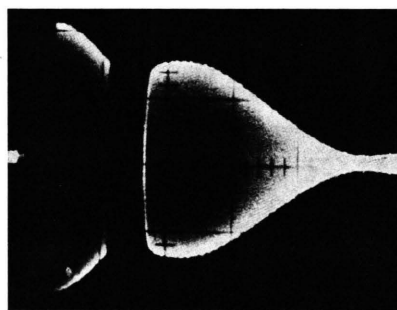


Abb. 1 a

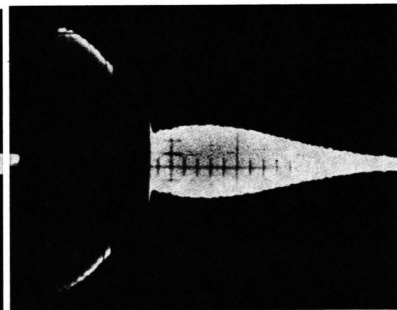


Abb. 1 b

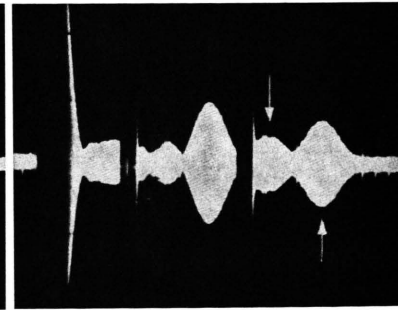


Abb. 2

Abb. 1. Festkörperechos nach 2 Impulsen in DPPH (-196°C , $H_0 = 6,6 \text{ kOe}$). Das Echomaximum erscheint bei a) $3,9 \mu\text{s}$ früher als bei b). Impulsabstände bei beiden Aufnahmen $t_1 = 14 \mu\text{s}$, —|—| $10 \mu\text{s}$.

Abb. 2. Nachweis der Echos $F(t-2 t_2 + 2 t_1)$ (\downarrow) und $F(t-t_2-t_1)$ (\uparrow) im Signal $U \begin{pmatrix} 90^\circ & 90^\circ & 90^\circ \\ 0^\circ & 0^\circ & 90^\circ \end{pmatrix}$ nach 3 Impulsen in $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei -196°C . —|—| $20 \mu\text{s}$. — $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ besitzt ein größeres M_2^{IS} als DPPH, so daß hier die Signalabfälle schneller werden und die Trennung der Echos besser wird.

¹¹ G. SIEGLE, Dissertation Stuttgart 1967.

b) *Drei Impulse*

Für eine Folge aus 3 Impulsen wird als Beispiel das Signal $U \begin{pmatrix} 90^\circ & 90^\circ & 90^\circ \\ 0^\circ & 0^\circ & 90^\circ \end{pmatrix}$ herausgegriffen. Für die Substanz mit einer Spinsorte gilt

$$U \begin{pmatrix} 90^\circ & 90^\circ & 90^\circ \\ 0^\circ & 0^\circ & 90^\circ \end{pmatrix} \approx -C \sin(\omega_0 t + \Delta\omega_0(t-t_2)) \sin \Delta\omega_0(t_2-t_1) \sin \Delta\omega_0 t_1 F(t-2t_2+2t_1) \\ + C \cos(\omega_0 t + \Delta\omega_0(t-t_2)) \cos \Delta\omega_0 t_1 \{ \sin^2 \Delta\omega_0(t_2-t_1) F(t-t_2+t_1) \\ + \cos^2 \Delta\omega_0(t_2-t_1) F(t-t_2-t_1) \}, \quad (6a)$$

woraus sich mit der Substitution ergibt ($\Delta\omega_0' = 0$)

$$U \begin{pmatrix} 90^\circ & 90^\circ & 90^\circ \\ 0^\circ & 0^\circ & 90^\circ \end{pmatrix} \approx C \cos \omega_0 t \left(1 - \frac{(t-t_2-t_1)^2}{2!} M_2 + (t-t_2) t_1 M_2^{IS} \right) + C \sin \omega_0 t t_1 (t_2-t_1) M_2^{IS} \\ \approx C \sin \omega_0 t t_1 (t_2-t_1) M_2^{IS} F(t-2t_2+2t_1) + C \cos \omega_0 t \left\{ (t_2-t_1)^2 M_2^{IS} F(t-t_2+t_1) \right. \\ \left. + \left(1 - \frac{(t-t_2)^2 + 2(t_2-t_1)^2 + t_1^2}{2} M_2^{IS} \right) F(t-t_2-t_1) \right\}. \quad (6b)$$

Das virtuelle Echo $F(t-t_2+t_1)$ ist nach Ende des dritten Impulses bereits auf einen sehr kleinen Wert abgefallen und nicht beobachtbar. Die zwei weiteren Echos, die nach Gl. (6b) außerdem auftreten müssen, konnten experimentell nachgewiesen werden (Abb. 2). Das Echo $U \begin{pmatrix} 90^\circ & 90^\circ \\ 0^\circ & 0^\circ \end{pmatrix}$ zwischen 2. und 3. Impuls muß nach Gl. (5b) ebenfalls erscheinen.

II. *Signalform der Echos nach zwei 90°-Impulsen*

Man ersieht aus Gl. (5), daß die Summe der zwei Signale $U \begin{pmatrix} 90^\circ & 90^\circ \\ 0^\circ & 0^\circ \end{pmatrix}$ und $U \begin{pmatrix} 90^\circ & 90^\circ \\ 0^\circ & 0^\circ \end{pmatrix}$ bis zu quadratischen Reihengliedern mit dem Signal nach einem Einzelimpuls

$$U \begin{pmatrix} 90^\circ \\ 0^\circ \end{pmatrix} \sim 1 - \frac{t^2}{2!} M_2 + \frac{t^4}{4!} M_4 + \dots \quad (7)$$

übereinstimmt, wenn man von der Verschiebung des Zeitnullpunkts absieht.

wird

$$U \begin{pmatrix} 90^\circ & 90^\circ \\ 0^\circ & 90^\circ \end{pmatrix} = -C \sin \omega_0 t \left(1 - \frac{(t-2t_1)^2}{2!} M_2 + \frac{(t-2t_1)^2}{4!} M_4 - t_1(t-t_1) M_2^{IS} \right. \\ \left. + \frac{t_1(t-t_1)}{2} \{ (t-2t_1)^2 m + \frac{1}{3} [(t-t_1)^2 + t_1^2] n \} \right), \quad (8a)$$

$$U \begin{pmatrix} 90^\circ & 90^\circ \\ 0^\circ & 0^\circ \end{pmatrix} = C \sin \omega_0 t \left(t_1(t-t_1) M_2^{IS} - \frac{t_1(t-t_1)}{2} \{ (t-2t_1)^2 m + \frac{1}{3} [(t-t_1)^2 + t_1^2] n \} \right). \quad (8b)$$

Die Summe der einzeln gemessenen Signalbeträge (d. h. keine Berücksichtigung der unterschiedlichen HF-Phasen)

$$|U \begin{pmatrix} 90^\circ & 90^\circ \\ 0^\circ & 0^\circ \end{pmatrix}| + |U \begin{pmatrix} 90^\circ & 90^\circ \\ 0^\circ & 90^\circ \end{pmatrix}| \\ \sim 1 - \frac{(t-2t_1)^2}{2!} M_2 + \frac{(t-2t_1)^4}{4!} M_4 \quad (9)$$

hat also — bei Rechnung ohne obige Vereinfachungen nur näherungsweise — für kleine Impulsabstände

Durch Berechnung von $U \begin{pmatrix} 90^\circ & 90^\circ \\ 0^\circ & 0^\circ \end{pmatrix}$ und $U \begin{pmatrix} 90^\circ & 90^\circ \\ 0^\circ & 90^\circ \end{pmatrix}$ bis zu Gliedern 4. Ordnung wurde kontrolliert, ob die Übereinstimmung auch hier besteht. Für $U \begin{pmatrix} 90^\circ & 90^\circ \\ 0^\circ & 0^\circ \end{pmatrix}$ gab MANSFIELD² bereits eine explizite Formel an, ebenso die Prinziplösung von $U \begin{pmatrix} 90^\circ & 90^\circ \\ 0^\circ & 90^\circ \end{pmatrix}$. Die vollständigen Ergebnisse¹¹ vereinfachen sich sehr, wenn angenommen wird:

1. $[H^{IS}, H^{SS}] \approx [H^{II}, H^{IS}] \approx 0$; was z. B. streng gälte, wenn in $H^{IS} = \sum_{k,a} c_{ka} S_{az} I_{kz}$ alle c_{ka} den gleichen

Wert hätten.

2. H^{II} wirke nur zwischen Kernspinpaaren; die Wechselwirkung mit dritten Kernspins wird vernachlässigt.

Mit den Abkürzungen

$$d = [\hbar^4 \text{Sp } I_x^2]^{-1}, \quad m = d \text{Sp } [H^{IS}, (H^{II}, I_y)]^2, \\ n = d[H^{IS}, [H^{IS}, I_y]]^2, \\ M_4 = d \text{Sp } [H^{II}, (H^{II}, I_y)]^2 + 6m + n$$

dieselbe Form wie das Signal $U \begin{pmatrix} 90^\circ \\ 0^\circ \end{pmatrix}$. Das Meßbeispiel in Abb. 3 bestätigt Gl. (9) gut.

Solange Gl. (9) wenigstens näherungsweise gilt, kann man demnach aus der Scheitelkrümmung dieses Summensignals das 2. Moment M_2 bestimmen — sicherlich aber mit höherer Genauigkeit wie aus $U \begin{pmatrix} 90^\circ & 90^\circ \\ 0^\circ & 90^\circ \end{pmatrix}$ allein.

Experimentell ergab sich, daß Gl. (9) für DPPH bei tiefen Temperaturen (bei $H_0 = 6,6$ kOe unter

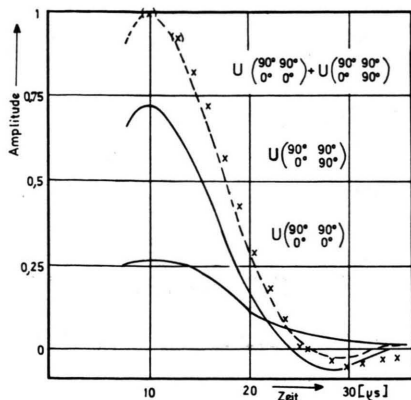


Abb. 3. Kontrolle der Gl. (9). Das Signal $U(90^\circ 90^\circ 0^\circ 0^\circ)$ [\times = Meßpunkte, in der Nähe des Maximums (\times) extrapoliert] stimmt näherungsweise überein mit der Summe der Echos (gestrichelt). Anpassung der Amplitude von $U(90^\circ 90^\circ 0^\circ 0^\circ)$ an die gestrichelte Kurve am Maximum. $t_1 = 6 \mu\text{s}$, DPPH bei -140°C .

etwa -150°C) sowie einer Reihe weiterer Substanzen mit starker $I-S$ -Wechselwirkung (z. B. hydratwasserhaltigen Salzen der seltenen Erden) keine gute Näherung mehr ist: Bei polykristallinen Proben durchläuft die Einhüllende von $U(90^\circ 90^\circ 0^\circ 0^\circ)$ ein Maximum, während $U(90^\circ 90^\circ 0^\circ 0^\circ)$ monoton abfällt. Bei geeignetem Impulsabstand kann dadurch die Summe der Echos größer als die extrapolierte Maximalamplitude von $U(90^\circ 90^\circ 0^\circ 0^\circ)$ sein, während sich nach Gl. (9) nur höchstens gleiche Amplituden ergeben dürften.

III. Feld- und Temperaturabhängigkeit des Signals

$$U(90^\circ 90^\circ 0^\circ 0^\circ)$$

Nach MANSFIELD² erlaubt Gl. (5 b), den Anteil M_2^{IS} des gesamten 2. Moments aus dem Anstieg des Signals $U(90^\circ 90^\circ 0^\circ 0^\circ)$ mit wachsendem Impulsabstand zu messen. Dabei sind für M_2^{IS} zwei Spezialfälle zu unterscheiden:

a) Die Orts- und Spinvariablen des Hamilton-Operators H^{IS} sind – wie bisher vorausgesetzt – während der Messung konstant. Dies kann bei tiefen Temperaturen und langen Relaxationszeiten der Spins S erfüllt sein. Dann ist

$$M_2^{IS} = \frac{S(S+1)}{3 N_I} \sum_{k,a} c_{k\alpha}^2 \quad (10)$$

(N_I = Zahl der Spins I). Messungen von M_2^{IS} nach Gl. (5 b) und (10) wurden von HUTCHINS und DAY⁸ an CsF, von WARREN und NORBERG⁹ an Xe durchgeführt.

b) Die Ortsfunktionen sind weiterhin konstant, die Orientierung der Spins S im äußeren Magnetfeld ändert sich jedoch während einer Präzessionsperiode der Kerne I so häufig, daß in M_2^{IS} nur der zeitliche Mittelwert $\langle S_z \rangle$ einzusetzen ist.

Beispiele sind unter den Substanzen mit ungepaarten Elektronen als Spins S zu finden, wenn die Wechselwirkung der Spins der Elektronen untereinander (vor allem durch Austauschwechselwirkung) oder mit dem Gitter (durch Spin-Bahn-Kopplung) stark ist. Aus dem Curieschen Gesetz folgt für die S -Magnetisierung

$$\langle S_z \rangle = \frac{S(S+1)}{3 k T} H_0.$$

Der Einfluß der $I-S$ -Wechselwirkung auf das zweite Moment der Absorptionslinie mittelt sich dadurch für diejenigen Kernspins I aus, für die das substanzinnere Feld denselben Wert hat. Übrig bleibt allein eine Frequenzverschiebung durch dieses quasistationäre Lokalfeld¹².

Die meisten Substanzen enthalten aber Kernspins, die verschiedenen Lokalfeldern ausgesetzt sind. Die Resonanzlinie wird dadurch bei steigenden H_0/T -Werten zunächst asymmetrisch verbreitert und spaltet dann auf, was bei vielen Festkörpern mit kontinuierlich arbeitenden Spektrometern nachgewiesen wurde^{13–15}. Dabei vergrößert sich das 2. Moment; für den Anteil M_2^{IS} gilt

$$M_2^{IS} = \left(\frac{S(S+1)}{3 k T} H_0 \right)^2 \sum_{k,a,a'} c_{ka} c_{ka'}. \quad (11)$$

Für die Kernsignalamplitude nach Gl. (5) ist also eine Temperatur- und Feldabhängigkeit zu erwarten, die wesentlich stärker ist als durch das in der Größe C enthaltene Curiesche H_0/T -Gesetz.

Die Temperaturabhängigkeit von $U(90^\circ 90^\circ 0^\circ 0^\circ)$ wurde in vielen Substanzen (z. B. hydratwasserhaltigen Salzen der Seltenen Erden) nachgewiesen, die quantitative Überprüfung aber an DPPH durchgeführt, das in zweifacher Hinsicht gut geeignet ist:

a) Durch die hohe Austauschfrequenz des ungepaarten Elektrons ($\tau \approx 10^{-11} \text{s}$)^{16, 17} hat das Feld

¹² S. WITTEKOEK u. N. J. POULIS, *Physica* **32**, 693 [1966].

¹³ N. BLOEMBERGEN, *Physica* **16**, 95 [1950].

¹⁴ S. YANO u. S. SASAKI, *J. Phys. Soc. Japan* **13**, 227 [1958].

¹⁵ G. BERTHET u. R. GENDRIN, *Arch. Sci.* **11**, 272 [1958].

¹⁶ A. K. MOROCHA, *Soviet Phys. Solid State* **4**, 1683 [1963].

¹⁷ J. v. SCHÜTZ, Diplomarbeit Stuttgart 1966. — U. HAEERLEN, u. J. v. SCHÜTZ, *Phys. Verh. DPG* **2**, 233 [1967].

der fluktuierenden Spins S am Kernort bei allen Meßtemperaturen (-110° bis $+50^\circ \text{C}$) und Meßfeldern (7,05; 14,6; 17,2 kOe) einen zeitlich konstanten Mittelwert.

b) Die asymmetrische Aufspaltung der Kernresonanz-Absorptionslinie wird bei höheren Temperaturen schnell klein, so daß die Linie näherungsweise symmetrisch wird^{15, 18}. Die Magnetfeldjustierung ist dadurch bei Temperaturen kurz unterhalb der Zersetzungstemperatur ($\approx 90^\circ \text{C}$) mit einem der üblichen Verfahren möglich — Schwebungsnul zwischen Oszillator- und mittlerer Kernpräzessionsfrequenz oder minimale Echoamplitude $U_{(0^\circ 0^\circ)}^{(90^\circ 90^\circ)}$ unabhängig vom Impulsabstand an Stelle $U_{(0^\circ 0^\circ)}^{(90^\circ 90^\circ)} = 0$ bei Substanzen mit einer Spinsorte^{1, 11}.

Bei der Messung wurde zur Erhöhung der Genauigkeit stets die maximale Echoamplitude abgelesen, die bei verschiedenen Temperaturen und Magnetfeldern trotz festem Impulsabstand zu verschiedenen Zeiten $(t - t_1)$ nach dem zweiten Impuls liegen kann*. Um von Probevolumen, Verstärkungsänderungen der Apparatur unabhängig zu sein, wird in den Diagrammen die reduzierte Größe

$$\frac{U_{(0^\circ 0^\circ)}^{(90^\circ 90^\circ)}_{\max}}{(t - t_1) \cdot U_{(0^\circ 0^\circ)}^{(90^\circ 90^\circ)}_{t=0}} \sim \frac{t_1 H_0^2}{T^2} \quad (12)$$

aufgetragen, die die Abhängigkeiten von den frei wählbaren Versuchsparametern noch enthält. $U_{(0^\circ 0^\circ)}^{(90^\circ 90^\circ)}_{t=0}$

wurde mit $U_{(0^\circ 0^\circ)}^{(90^\circ 90^\circ)} \sim 1 - \frac{t^2}{2!} M_2$ aus den Werten der Signalamplituden für $t = 10$ und $15 \mu\text{s}$ extrapoliert.

Abb. 4 zeigt für einen Impulsabstand $t_1 = 10 \mu\text{s}$ (Impulslängen $1,8 \mu\text{s}$) die Temperaturabhängigkeit bei verschiedenen Magnetfeldern H_0 . In Abb. 5 wurde für $H_0 = 14,6$ kOe der Impulsabstand variiert. Für Werte $t_1 > 15 \mu\text{s}$ erfolgt der Anstieg der Echoamplitude mit sinkender Temperatur wesentlich langsamer als nach Gl. (12), da dann die Glieder höherer Ordnung in Gl. (5 b) nicht mehr zu vernachlässigen sind. Experimentell zeigt sich dies an einer *Ver-ringerung* der Echoamplitude mit wachsendem t_1 .

Nach Anpassung der Steigung einer Geraden (für $H_0 = 17,2$ kOe) an die Meßpunkte werden alle weiteren Steigungen (in Abb. 4 und 5) aus Gl. (12) entnommen.

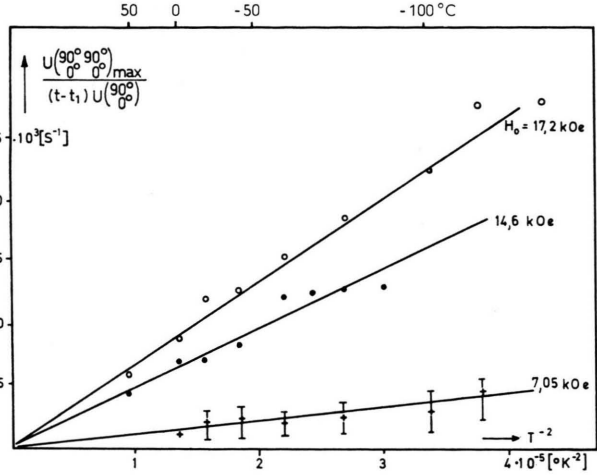


Abb. 4. Die Abhängigkeit von $U_{(0^\circ 0^\circ)}^{(90^\circ 90^\circ)}_{\max} / (t - t_1) U_{(0^\circ 0^\circ)}^{(90^\circ 90^\circ)}$ von der Temperatur bei konstantem Impulsabstand $t_1 = 10 \mu\text{s}$. Variabler Parameter ist die äußere Magnetfeldstärke H_0 . Von $U_{(0^\circ 0^\circ)}^{(90^\circ 90^\circ)}$ wurde stets die Maximalamplitude gemessen. Anpassung der Kurvensteigung an die Meßpunkte nur für $H_0 = 17,2$ kOe.

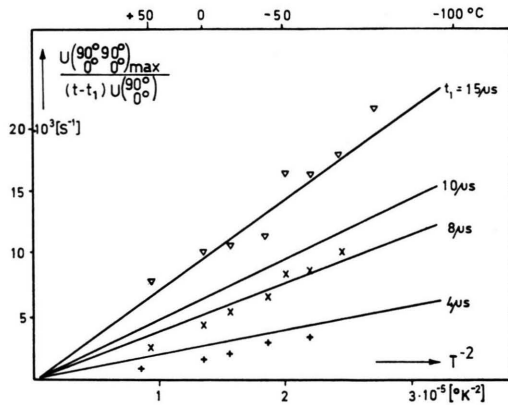


Abb. 5. $U_{(0^\circ 0^\circ)}^{(90^\circ 90^\circ)}_{\max} / (t - t_1) U_{(0^\circ 0^\circ)}^{(90^\circ 90^\circ)}$ als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Impulsabständen. $H_0 = 14,6$ kOe = konstant. Zur Verbesserung der Übersicht sind die Meßpunkte für $t_1 = 10 \mu\text{s}$ (vgl. Abb. 4) nicht eingezeichnet. Ausgezogen: Mit Gl. (12) berechnete Kurvensteigungen unter Verwendung der Anpassung in Abb. 4.

Innerhalb der relativ großen Meßunsicherheit (etwa $\pm 2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$) bestätigen die Messungen Gl. (12). Die Meßfehler sind hauptsächlich bedingt durch Schwankungen und Driften des äußeren Magnetfelds (dies ergibt $\Delta\omega_0 \neq 0$ und damit Signal-

¹⁸ H. S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys. **30**, 860 [1959].

* Die Zeiten t_1 , $(t - t_1)$ sind stets vom Beginn der Impulse gemessen, die Dauern der Impulse ($1,8 \mu\text{s}$) werden vernachlässigt. Die daraus entstehenden Auswertefehler — der Signalabfall nach dem 1. Impuls beginnt z. B. erst in der

Mitte des Impulses^{11, 19} — liegt innerhalb der Meßunsicherheit.

¹⁹ D. E. BARNAAL u. I. J. LOWE, Phys. Rev. Letters **11**, 258 [1963].

vergrößerung) sowie Ableseunsicherheit durch kleines Signal-Rausch-Verhältnis (z. B. bei $H_0 = 7,05$ kOe oberhalb -20°C schlechter als 1 : 1). Unterhalb etwa -100°C zeigt DPPH eine langsamere Signalvergrößerung als es nach Gl. (5) zu erwarten ist. Neben der wachsenden Bedeutung von Gliedern höherer Ordnung in Gl. (5b) könnte auch eine Änderung der $I-S$ -Wechselwirkung auftreten, denn auch

das Verhalten der Spin-Gitter-Relaxationszeit in Abhängigkeit von H_0 ändert sich beim Übergang zu Temperaturen unterhalb -100°C ¹⁷.

Herrn Prof. Dr. H. O. KNESER danke ich für die stete Förderung der Arbeit, Herrn Dr. F. NOACK für nützliche Diskussionen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft half mit Sachmitteln.

Eine Lösungstheorie für Mehrteilchensysteme mit Spin

H. NÄPFEL

Institut für Theoretische Physik der Universität Erlangen-Nürnberg

(Z. Naturforsch. **23 a**, 562—578 [1968] ; eingegangen am 11. Januar 1968)

A system of interacting particles is treated by the methods of quantum mechanics. Among the variables the three Euler angles are introduced which give the orientation of the system as a whole in an inertial frame of reference. This allows an expansion of the Schrödinger eigenfunctions in terms of elements of irreducible representations of the rotation group. This method, originally suggested by Wigner, is extended to include particles with spin. Two and three particle systems, one particle having spin $1/2$, the rest being spinless, are treated explicitly. If the two spinless particles are regarded as the core of a nucleus, the spin $1/2$ particle as an extra nucleon, one can compare this "three particle nuclear model" with other nuclear models. It permits calculations of Nilsson diagrams and, compared with other models, a more straightforward adjustment of parameters to empirical data.

I. Eine Lösungstheorie für drehinvariante Systeme in der Quantenmechanik

1. Invarianzen des Hamilton-Operators

Für die Lösung eines Problems sehr wichtige Eigenschaften sind die darin vorliegenden Symmetrien. In der Quantenmechanik versteht man unter der Symmetrie eines Systems die Invarianz seines Hamilton-Operators gegenüber Transformationen, die bestimmte Parameter oder Koordinaten des Systems ändern. Sind die Symmetrien bekannt, so erhält man aus der Darstellungstheorie der entsprechenden Transformationsgruppen ein Ordnungsschema für die Eigenzustände sowie Aussagen über ihre Transformationseigenschaften. Dies ist bereits möglich, bevor die Schrödinger-Gleichung gelöst ist.

Im folgenden betrachten wir ein System von Massenpunkten, in dem innere Kräfte wirken. Dieses System denken wir uns isoliert in den homogenen und isotropen Raum gesetzt. Dann bleibt die Form des Hamilton-Operators erhalten, wenn wir das System verschieben oder drehen. Ferner besteht Invarianz des Hamilton-Operators gegenüber Spiegelung des Systems an einem beliebigen Punkt des

Raumes. Diese Invarianzen des Hamilton-Operators nennen wir die „äußeren Symmetrien“ des Systems.

Zu diesen kommen gegebenenfalls „innere Symmetrien“, die dadurch entstehen, daß in einem System mehrere gleiche Teilchen enthalten sind. So ist zum Beispiel der Hamilton-Operator eines Atoms invariant gegenüber Austausch von Elektronen.

Die äußeren Symmetrien bieten dann die wirksamsten Klassifizierungsmöglichkeiten für die Eigenzustände, wenn ein System aus wenigen Massenpunkten aufgebaut wird. Mit solchen Systemen hat die Atom- und Kernphysik zu tun. Die Translationsinvarianz führt zu einer Zustandsmannigfaltigkeit, welche die kräftefreie Bewegung des Schwerpunktes beschreibt. Aus der Drehinvarianz ergibt sich für die Eigenzustände ein physikalisch interessantes Ordnungsschema, in dem der Begriff „Drehimpuls“ eine zentrale Rolle spielt, und in welchem anschließend noch weitere Symmetrien des Systems berücksichtigt werden können.

Wie sich die Drehinvarianz bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung verwenden läßt, ist, verglichen mit der Translationsinvarianz, nicht so leicht zu übersehen. Eine Lösungstheorie, welche bei beliebigen