

Zur Messung der kernmagnetischen Gleichgewichtsmagnetisierung in Flüssigkeiten durch das Spin-Echo-Experiment

R. KOSFELD und J. SCHLEGEL

Institut für Physikalische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. 25 a, 1743—1746 [1970]; eingegangen am 22. Mai 1970)

1. Problemstellung

Bei der Messung der Gleichgewichtsmagnetisierung $M_z(\infty)$ in Richtung eines Zeeman-Feldes H_0 durch das Spin-Echo-Experiment wird insbesondere in Flüssigkeiten eine Verkleinerung des meßbaren Maximalwertes der Magnetisierung M_z mit zunehmender Instabilität bzw. Störung des Feldes beobachtet.

Dieser experimentelle Befund kann durch die Annahme erklärt werden, daß Störungen des Feldes H_0 eine zu diesem Feld H_0 senkrechte Komponente besitzen können, deren Frequenz der Resonanzfrequenz des relaxierenden Spin-Systems entspricht. Hierdurch wird die Magnetisierung M_z der Probe geändert. Hinzu kommt weiterhin, daß die Amplitude dieser Frequenzkomponente durch den auf die Larmor-Frequenz abgestimmten Schwingkreis innerhalb der Meßzelle verstärkt wird¹.

Nachfolgend soll nun die Abweichung der durch das Experiment erfaßten Gleichgewichtsmagnetisierung $M_z'(\infty)$ von der durch das Curiesche Gesetz gegebenen Gleichgewichtsmagnetisierung $M_z(\infty)$ berechnet werden.

2. Berechnung der meßbaren Gleichgewichtsmagnetisierung $M_z'(\infty)$

Zur Berechnung der meßbaren Gleichgewichtsmagnetisierung $M_z'(\infty)$ nehmen wir an, daß die Feldstörungen in Form kleiner, gleich großer HF-Impulse statistisch (Poisson-Prozeß) im mittleren zeitlichen Abstand $\Delta t = T_1 \Delta \tau$ auftreten, wobei T_1 die longitudinale Relaxationszeit bedeutet. Hierdurch wird der zeitliche Anstieg der Magnetisierung $M_z(t)$ in charakteristischer Weise gestört. Jeder dieser Störimpulse bewirkt, daß die Magnetisierung um den Winkel α ausgelenkt wird, wie es in Abb. 1 und in Abb. 3 dargestellt ist. Die sich einstellende Gleichgewichtsmagnetisierung hängt nun davon ab, wie weit der Phasenverlust der zu H_0 transversalen Magnetisierung

$$M_{\perp}(t) = M_z(\infty) [\exp - (1/T_2 + 1/3 D_s \gamma^2 G^2 t^2) t] \quad (1)$$

auf Grund der transversalen Relaxation und der Selbstdiffusion in der Flüssigkeit während störungsfreien Zeiten zum Tragen kommt. In Gl. (1) bedeuten: T_2 die

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. R. KOSFELD, Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, D-5100 Aachen, Templergraben 59.

transversale Relaxationszeit, D_s den Selbstdiffusionskoeffizienten, G den linearen Zeeman-Feld-Gradienten und γ das magnetogyrische Verhältnis des untersuchten Spinsystems.

Es sollen nun der Einfachheit halber folgende zwei Grenzfälle näher betrachtet werden:

Fall a) vollständiger Phasenverlust,

Fall b) fehlender Phasenverlust.

Diese beiden Fälle können je nach den experimentellen Gegebenheiten mehr oder weniger ausgeprägt auftreten. Wenden wir uns nun der Berechnung des Falles a) zu. Hier wird vorausgesetzt, daß

$$(1/T_2 + 1/3 D_s \gamma^2 G^2 \Delta t^2) \Delta t \gg 1$$

ist.

In diesem Fall tritt also zwischen zwei Störungen ein vollständiger Phasenverlust zwischen den einzelnen Kernspins auf, so daß durch jeden Störimpuls die in z -Richtung liegende Gesamt magnetisierung ($M_{\perp} = 0$) im Mittel um den Winkel α gedreht wird (siehe hierzu Abb. 1).

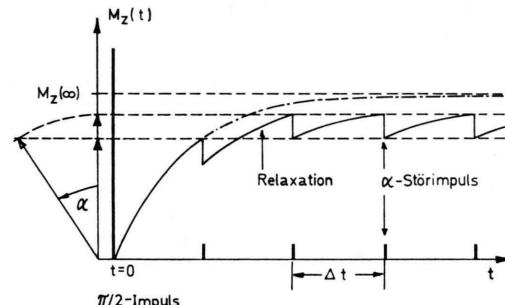


Abb. 1. Einfluß von Störungen auf den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung $M_z(t)$ für den Fall $(1/T_2 + 1/3 D_s \gamma^2 G^2 \Delta t^2) \Delta t \gg 1$.

Tritt nun zwischen dem Relaxationsprozeß für die Magnetisierung in der Zeit Δt und der Zerstörung der Magnetisierung durch die Drehung um den Winkel α ein quasistationärer Zustand ein, so gilt nach Abb. 1

$$\Delta M_{\text{rel.}} = \Delta M_{\alpha} \quad (2)$$

¹ W. DIETRICH u. R. KOSFELD, Meßtechnik 2, 33 [1970].



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-Kleine 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.

oder

$$\begin{aligned} M_z(\infty) & \left[1 - \exp \left\{ -\frac{t+\Delta t}{T_1} \right\} \right] \\ & - M_z(\infty) [1 - \exp \{-t/T_1\}] \\ = M_z(\infty) & \left[1 - \exp \left\{ -\frac{t+\Delta t}{T_1} \right\} \right] (1 - \cos \alpha). \end{aligned} \quad (3)$$

Für die weiteren Betrachtungen interessieren nur die Zeiten relativ zu T_1 . Setzen wir nun $t/T_1 = \tau$ und $\Delta t/T_1 = \Delta\tau$, so folgt aus Gl. (3) für den Fall, daß $M_z(\infty) \neq 0$ ist, die Beziehung:

$$\exp \{-\tau\} = \frac{1 - \cos \alpha}{1 - \exp \{-\Delta\tau\} \cos \alpha}. \quad (4)$$

Durch diese Bedingungsgleichung (4) wird eine Zeit $t = T_1 \tau$ festgelegt, in der sich die maximal beobachtbare Gleichgewichtsmagnetisierung $M'_z(\infty)$ bei vorgegebenem $\Delta\tau$ und α einstellt.

Aus der Ungleichung

$$M_z(t) \leq M'_z(\infty) \leq M_z(t + \Delta t) \quad (5)$$

läßt sich die relative Abweichung der gemessenen Gleichgewichtsmagnetisierung $M'_z(\infty)$ vom wahren Wert der Gleichgewichtsmagnetisierung $M_z(\infty)$ ermitteln:

$$\begin{aligned} \frac{1 - \cos \alpha}{1 - \exp \{-\Delta\tau\} \cos \alpha} \exp \{-\Delta\tau\} & \leq \frac{M_z(\infty) - M'_z(\infty)}{M_z(\infty)} \\ & \leq \frac{1 - \cos \alpha}{1 - \exp \{-\Delta\tau\} \cos \alpha}. \end{aligned} \quad (6)$$

Durch Störpulse der relativen Häufigkeit $1/\Delta\tau = T_1/\Delta t$ und der Größe α (α ist der Drehwinkel der Magnetisierung) gelangt die Magnetisierung nicht ins Gleichgewicht $M_z(\infty)$, sondern sie wird immer wieder aus der jeweiligen Magnetisierungssituation „herausgedreht“. Die Gleichgewichtsmagnetisierung wird daher zu klein gemessen. Dieser Fehler wächst progressiv mit der Häufigkeit $1/\Delta\tau$ der Störungen und ist von der „Größe“ α der Störung selbst abhängig (siehe Abb. 2).

So bedeutet dieses etwa für Spin-Echo-Experimente bei verschiedenen Temperaturen, daß bei einer je Zeiteinheit konstanten Störanfälligkeit des Feldes ($\Delta t = \text{const}$, $\alpha = \text{const}$) mit zunehmender Temperatur und damit verbundener Verlängerung der longitudinalen Relaxationszeit T_1 die Anzahl der Störungen während des Relaxationsprozesses entsprechend $1/\Delta\tau$ zunimmt. Hierdurch wächst aber die Störanfälligkeit der gemessenen Gleichgewichtsmagnetisierung mit steigender Temperatur, und zwar im gleichen Maße wie die Temperaturabhängigkeit von T_1 .

Nun wollen wir den weiteren Grenzfall b) betrachten. Hier tritt keinerlei Phasenverlust infolge einer Störung auf. In diesem Fall wird nun $M'_z(\infty)$ für die Bedingung

$$(1/T_2 + 1/3 D_s \gamma^2 G^2 \Delta t^2) \Delta t \ll 1$$

berechnet.

Tritt kein vollständiger Phasenverlust innerhalb der Spinsystems im Zeitintervall Δt ein, d. h. die transversale Magnetisierung M_\perp zwischen zwei Störpulsen

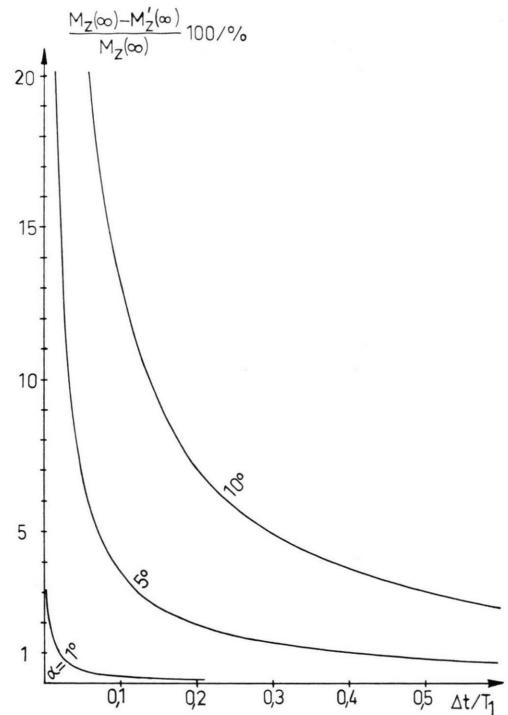


Abb. 2. Fehleranfälligkeit der gemessenen Gleichgewichtsmagnetisierung nach Gl. (6) für $\Delta\tau < 1$.

wird nicht Null, so kann die bisher durchgeföhrte Berechnung nicht mehr gültig sein.

Dieses ist für zahlreiche reine diamagnetische Flüssigkeiten der Fall, da hier die transversale Relaxationszeit T_2 in der Größenordnung von Sekunden liegt und weitgehend homogene Magnetfelder (Feldgradient G sehr klein, so daß $\Delta H/H_0 \ll 1$ ist) angewendet werden.

Der Einfachheit halber soll nun angenommen werden, daß zwischen zwei Störpulsen die Phasenbeziehung im Spinsystem überhaupt nicht verloren geht. In diesem Fall nun dreht ein α -Störpuls den Magnetisierungsvektor vom Betrag $M_z(\infty)$ und der Richtung α_1 um den Winkel $\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$ (Abb. 3).

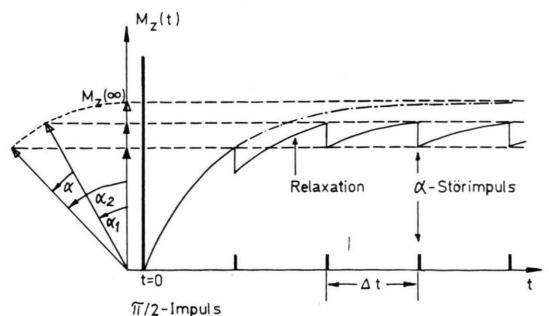


Abb. 3. Einfluß von Störungen auf den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung $M_z(t)$ für den Fall $(1/T_2 + 1/3 D_s \gamma^2 G^2 \Delta t^2) \Delta t \ll 1$.

Im quasistationären Zustand wird nun die Drehung der Magnetisierung um den Winkel α durch den Relaxationsprozeß zwischen zwei Störungen ausgeglichen, so daß an Stelle von Gl. (2) gilt:

$$\alpha = \alpha_2(\tau) - \alpha_1(\tau + \Delta\tau). \quad (7)$$

Unter Beachtung dieser Beziehung läßt sich wiederum die maximal meßbare Gleichgewichtsmagnetisierung $M_z'(\infty)$ berechnen.

Hierzu gehen wir aus von der Beziehung

$$\cos \alpha = \cos[\alpha_2(\tau) - \alpha_1(\tau + \Delta\tau)] = \cos \alpha_2(\tau) \cos \alpha_1(\tau + \Delta\tau) + \sin \alpha_2(\tau) \sin \alpha_1(\tau + \Delta\tau). \quad (8)$$

$$\begin{aligned} M_1 &= M_z(\infty) \cos \alpha_1(\tau + \Delta\tau) = M_z(\infty)[1 - \exp\{-\tau - \Delta\tau\}], \\ M_2 &= M_z(\infty) \cos \alpha_2(\tau) = M_z(\infty)[1 - \exp\{-\tau\}] \end{aligned} \quad (9) \quad (10)$$

und beachtet die Beziehung

$$\sin \beta = \sqrt{1 - \cos^2 \beta},$$

so erhält man nach einiger Rechnung zunächst

$$\begin{aligned} [\cos \alpha - 1 + \exp\{-\tau\} + \exp\{-\tau - \Delta\tau\}]^2 &= 2 \exp\{-2\tau - \Delta\tau\} \cdot (1 + \cos \alpha). \end{aligned} \quad (11)$$

Auf Grund der Gleichung

$$\cos \alpha = 1 - 2 \sin^2 \alpha/2 = 2 \cos^2 \alpha/2 - 1$$

folgt durch Wurzelziehen

$$\begin{aligned} \exp\{-\tau\} + \exp\{-\tau - \Delta\tau\} - 2 \sin^2 \alpha/2 &= 2 \cos \alpha/2 \exp\{-\tau - \Delta\tau/2\}. \end{aligned} \quad (12)$$

Nach Division mit $\exp\{-\tau - \Delta\tau/2\}$ und Beachtung der Definitionsgleichung der Hyperbelfunktionen

$$\operatorname{ch} \Delta\tau/2 \equiv 1/2[\exp \Delta\tau/2 + \exp\{-\Delta\tau/2\}]$$

folgt die Gleichung

$$\exp\{-\tau\} = \frac{\sin^2 \alpha/2}{\operatorname{ch} \Delta\tau/2 - \cos \alpha/2} \exp\{\Delta\tau/2\}. \quad (13)$$

Auf Grund der Gl. (13) läßt sich nun der relative Fehler der gemessenen Gleichgewichtsmagnetisierung $M_z'(\infty)$ in bezug auf die wahre Gleichgewichtsmagnetisierung $M_z(\infty)$ in der Form

$$\begin{aligned} \frac{\sin^2 \alpha/2}{\operatorname{ch} \Delta\tau/2 - \cos \alpha/2} \exp\{-\Delta\tau/2\} &\leq \frac{M_z(\infty) - M_z'(\infty)}{M_z(\infty)} \\ &\leq \frac{\sin^2 \alpha/2}{\operatorname{ch} \Delta\tau/2 - \cos \alpha/2} \exp\{\Delta\tau/2\} \end{aligned} \quad (14)$$

schreiben.

Diese Gl. (14) macht über die Fehleranfälligkeit der gemessenen Gleichgewichtsmagnetisierung ähnliche Aussagen wie Gl. (6) mit dem einzigen Unterschied, daß der Fehler bei gleichen Werten von $\Delta\tau$ und α wesentlich größer ist als er nach Gl. (6) zu erwarten ist (Abb. 4). Es ist aber zu beachten, daß die Voraussetzung für die Gültigkeit der Gl. (14), nämlich, daß zwischen zwei Störungen kein Phasenverlust auftritt, nur schwer zu realisieren ist. Während dieses bei der Voraussetzung zur Gl. (6) sicherlich einfacher möglich ist. In der Praxis wird für homogene Felder und lange

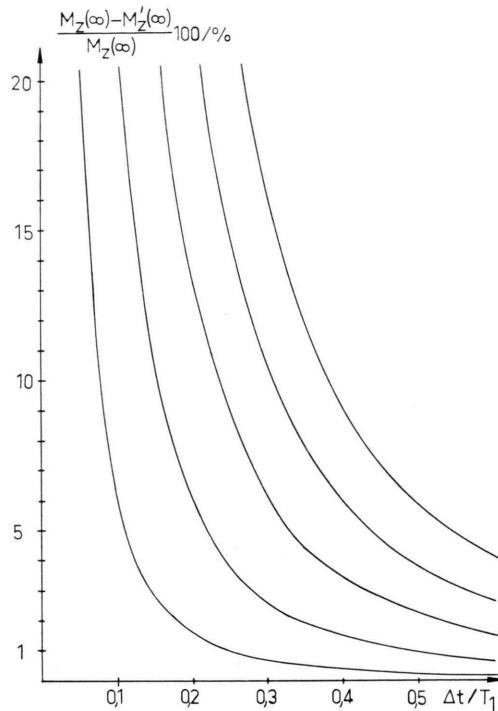


Abb. 4. Die Fehleranfälligkeit der gemessenen Gleichgewichtsmagnetisierung nach Gl. (14) für $\Delta\tau < 1$. Parameter ist der Drehwinkel α . Wertebereich von innen nach außen: $\alpha = 1^\circ, 2^\circ, 3^\circ, 4^\circ, 5^\circ$.

transversale Relaxationszeiten T_2 bereits bei kurzen Störintervallen der Phasenverlust im Spinsystem nicht vollständig sein. In diesem Fall weist aber Gl. (14) darauf hin, daß der Fehler in der experimentell bestimmten Gleichgewichtsmagnetisierung $M_z'(\infty)$ größer ist, als er nach Gl. (6) zu erwarten ist.

3. Experimentelles

Einige Aussagen der Gl. (6) und (14) lassen sich zumindestens qualitativ durch recht einfache Messungen bestätigen. So sind in Abb. 5 Ergebnisse dargestellt, die einen Überblick über die Beeinflussung der gemessenen Gleichgewichtsmagnetisierung einer Wasserprobe durch die Stabilität des Zeeman-Feldes in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur wiedergeben.

Damit die Störanfälligkeit der gemessenen Gleichgewichtsmagnetisierung in ihrer Abhängigkeit von der Probentemperatur erkennbar wird, ist es notwendig, die Temperaturabhängigkeit der Curieschen Gleichgewichtsmagnetisierung abzutrennen. Dieses wird experimentell in einfacher Weise dadurch erreicht, indem bei möglichst „ungestört“em Zeeman-Feld die Signalamplitude so eingestellt wird, daß sie in diesem Fall für jede Temperatur innerhalb des Temperaturbereichs (hier zwischen 20 und 100 °C) denselben Wert hat (Kurve 1 in Abb. 5).

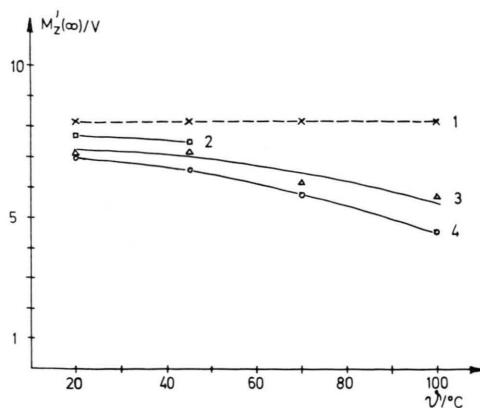


Abb. 5. Abhängigkeit der gemessenen Gleichgewichtsmagnetisierung $M_z'(\infty)$ von der Stabilität des Magnetfeldes $\Delta H/H_0$.

1. Feldstabilität $\Delta H/H_0 \approx 6 \cdot 10^{-6}$. Die Signalverstärkung wurde derart variiert, daß die Signalhöhe für alle Temperaturen den gleichen Wert ergab.
2. Feldstabilität $\Delta H/H_0 \approx 6,5 \cdot 10^{-6}$.
3. Feldstabilität $\Delta H/H_0 \approx 8,5 \cdot 10^{-6}$.
4. Feldstabilität $\Delta H/H_0 \approx 26 \cdot 10^{-6}$.

Zu diesem Vorgehen ist allerdings zu bemerken, daß nicht bekannt ist, um welchen Betrag bereits bei „ungestörtem“ Zeeman-Feld die Gleichgewichtsmagnetisierung durch Feldstörungen verfälscht wird. Deshalb ist es derzeit auch noch nicht möglich, sowohl den Drehwinkel α als auch den zeitlichen Abstand Δt der Störimpulse, die die Feldstörung beschreiben, getrennt zu erfassen. Ersatzweise benutzen wir als Maß für die Größe (α und Δt) einer Störung die Kurzzeitschwankungen Ω des Zeeman-Feldes.

Die zu H_0 parallele Kurzzeitschwankung des Zeeman-Feldes läßt sich experimentell aus der Differenz der Resonanzfrequenz des Spinsystems und der quarzstabilen Festfrequenz des Spektrometers ermitteln. Bei der Zuordnung von Ω und (α , Δt) gehen wir davon aus, daß Ω auf Grund der Magnetfeldhomogenität auch senkrecht in H_0 verlaufende Komponenten besitzt, so daß eine Zunahme der Feldschwankungen eine Vergrößerung von α bzw. eine Verkleinerung von Δt zur Folge hat.

Experimentell wurden Kurzzeitschwankungen des Zeeman-Feldes durch geeignete Luftspulen, die durch einen Niederfrequenzgenerator gespeist wurden (Kurven 2 und 3 in Abb. 5), sowie durch rasche, periodische Änderung des Magnetstroms über die Regelung des Netzgerätes (Kurve 4 in Abb. 5) realisiert.

Obwohl derzeit im Einzelfall nicht entschieden werden konnte, durch welche Art von Impulsfolge die Störung des Feldes beim Spin-Echo-Experiment beschrieben werden muß, kann aber ungeachtet dessen herausgestellt werden, daß die Messung der Gleichgewichtsmagnetisierung keine zuverlässigen Werte liefert. Aus diesem Grunde sollte $M_z(\infty)$ auch nicht ohne

Vorsicht zur Auswertung von Messungen der longitudinalen Relaxationszeit herangezogen werden, wenn lange Zeitkonstanten (niedrigviskose Flüssigkeiten) und starke Temperaturkoeffizienten das Erreichen kleiner Δt -Werte in Abb. 2 bzw. Abb. 4 nahelegen. Bei großen Δt -Werten bleiben dagegen die Messungen weitgehend unabhängig von der Störung.

Zu bemerken ist außerdem, daß die vorgegebenen Störimpulse auch jegliche momentane Magnetisierung derart beeinflussen, daß die Relaxationszeitmessung immer zu kurze longitudinale Relaxationszeiten liefert, sofern zur Bestimmung von T_1 Meßwerte der momentanen Magnetisierung $M_z(t)$ mit Meßzeiten t , die vergleichbar zu T_1 oder größer als T_1 sind, und die direkt aus dem Experiment bestimmte Gleichgewichtsmagnetisierung $M_z'(\infty)$ herangezogen werden.

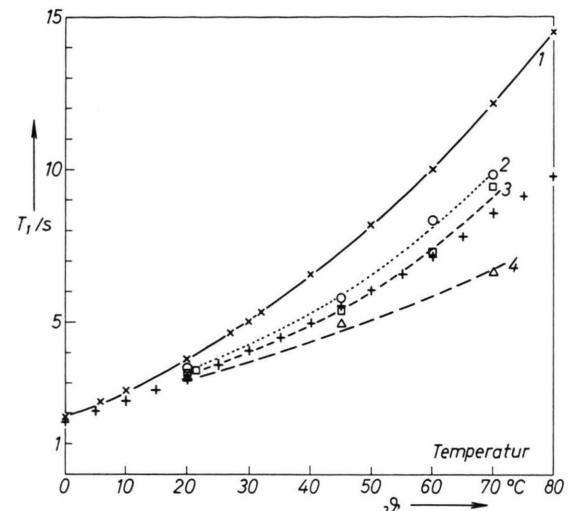


Abb. 6. Die Beeinflussung der longitudinalen Relaxationszeit T_1 des Wassers durch Feldinstabilität.

Nr. der Kurve	T_1 -Werte bei Feldstabilität $\Delta H/H_0$
1	10^{-6}
2	$7 \cdot 10^{-6}$
3	$8,5 \cdot 10^{-6}$
4	$26 \cdot 10^{-6}$
+++	T_1 -Werte nach KRYNIKI ²

In Abb. 6 wird am Beispiel des Wassers dargelegt, in welcher Weise die geschilderten Störungen des Magnetfeldes die Relaxationszeit T_1 des Wassers verkürzen. Zum Vergleich sind einige in der Literatur bekannt gewordene Daten in Abb. 6 mit aufgenommen worden ².

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die großzügigen Personal- und Sachmittelzuwendungen. Unser besonderer Dank gilt Herrn Dr. F. NOACK, Stuttgart, für zahlreiche Diskussionen und wertvolle Hinweise.

² K. KRYNIKI, Physica **32**, 167 [1966].