

# Messung von Diffusionskonstanten mittels gepulster Kernspinresonanz

## 1. Einleitung

Die Methode der Kernspinresonanz beruht auf der Tatsache, dass die magnetischen Momente der Atomkerne einer Probe durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes teilweise orientiert werden können, sodass eine makroskopische Magnetisierung der Probe entsteht. Diese kann durch eine zusätzliche Einstrahlung von Hochfrequenzquanten geeigneter Frequenz verändert werden. So beobachtet man zum Beispiel Resonanzphänomene, wenn man die Energieaufnahme der Probe in Abhängigkeit von der eingestrahlten Frequenz untersucht. Die Lage der Resonanzstellen im Frequenzspektrum lässt Rückschlüsse auf die lokalen Magnetfelder zu, in denen sich die Kerne befinden. Damit kann man unter anderem bei der Molekülstrukturaufklärung Aussagen über die chemische Bindung der untersuchten Atome machen<sup>\*)</sup>.

Andererseits kann man in der Kernspinresonanz auch den zeitlichen Verlauf des Auf- und Abbaus einer Magnetisierung untersuchen. Das so erhaltene zeitabhängige Signal gestattet Rückschlüsse auf mikroskopische Relaxationsprozesse in der Probe. Diese zweite Methode ist Gegenstand des im folgenden beschriebenen Experiments. Da man hier Hochfrequenzimpulse für die Analyse der Signale verwendet, spricht man von gepulster Kernspinresonanz im Gegensatz zur vorher beschriebenen, stationären oder CW-(=continuous wave) Methode.

Relaxationsprozesse kann man durch Relaxationszeiten charakterisieren. Es ist daher eines der Ziele dieses Experimentes, derartige Größen aus der Messung der Zeitabhängigkeit des Kernresonanzsignals zu bestimmen.

Eine Verringerung der Signalamplitude mit der Zeit kann aber auch dadurch entstehen, dass orientierte magnetische Momente in Volumenbereiche der Messprobe diffundieren, wo infolge eines veränderten statischen Magnetfeldes die Resonanzbedingung nicht mehr erfüllt ist. Eine Auswertung derartiger Messungen gestattet es, die Diffusionskonstante des Mediums zu bestimmen, in dem sich die momenttragenden Atome oder Moleküle bewegen. Auch dieses Messverfahren soll im vorliegenden Experiment angewandt werden.

## 2. Das Grundprinzip der Kernspinresonanz

### a) Berechnung der Magnetisierung einer Probe, die im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung steht

Die im feldfreien Raum entarteten Kernspinzustände mit der Spinkquantenzahl  $I$  spalten nach Anlegen eines Feldes  $B_0 \vec{z}_e^{**})$  in  $2I+1$  äquidistante Unterniveaus, die durch die

---

<sup>\*)</sup> Ein Beispiel für diese Untersuchungsmethode stellt V45 dar.

<sup>\*\*)  $\vec{z}_e$  = Einheitsvektor eines orthogonalen Koordinatensystems</sup>

Orientierungsquantenzahl  $m$  ( $-I \leq m \leq I$ ) unterschieden werden, auf. Der energetische Abstand benachbarter Niveaus beträgt

$$\Delta E = \gamma B_0 \hbar .$$

( $\gamma$  = gyromagnetisches Verhältnis des Kerns,  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  = Plancksches Wirkungsquantum)

Im thermischen Gleichgewicht sind die verschiedenen Niveaus gemäß der Boltzmann-Verteilung unterschiedlich besetzt. Das Besetzungszahlverhältnis benachbarter Zustände beträgt bei der Temperatur  $T$

$$\frac{N(m)}{N(m-1)} = \exp \left\{ - \frac{\gamma B_0 \hbar}{kT} \right\} .$$

Aufgrund der ungleichen Besetzung der verschiedenen Niveaus, von denen jedes eine bestimmte Orientierung der Spins relativ zur  $\vec{B}_0$ -Richtung repräsentiert, entsteht eine Kernspinpolarisation, die sich gemäß

$$(1) \quad \langle I_z \rangle = \frac{\sum_{m=-I}^I \hbar m \exp(-m \gamma B_0 \hbar / kT)}{\sum_{m=-I}^I \exp(-m \gamma B_0 \hbar / kT)}$$

errechnen lässt. Die nachfolgende Rechnung spezialisiert sich auf Protonen, das heißt, es ist  $I = \frac{1}{2}$ . Man bekommt dann im Magnetfeld eine Aufspaltung in zwei Unterniveaus, die durch die Quantenzahlen  $m = -\frac{1}{2}$  und  $m = +\frac{1}{2}$  gekennzeichnet sind (siehe Abb.1).

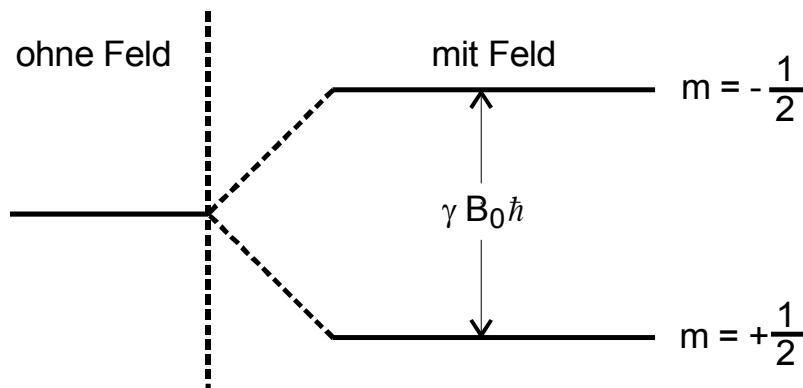


Abb.1: Aufspaltung des Energieniveaus für einen Kern mit  $I = \frac{1}{2}$  im Magnetfeld

Weiterhin soll berücksichtigt werden, dass für Felder von der Größenordnung 1 Tesla bei Zimmertemperatur

$$m \gamma B_0 \hbar \ll kT$$

ist, sodass für die Exponentialfunktion in (1) eine lineare Näherung brauchbar ist. Damit wird

$$(2) \quad \langle I_z \rangle_P = \frac{\frac{\hbar}{2} \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\gamma B_0 \hbar}{kT} - \frac{1}{2} \frac{\gamma B_0 \hbar}{kT} + \dots \right\}}{1 - \frac{1}{2} \frac{\gamma B_0 \hbar}{kT} + 1 + \frac{1}{2} \frac{\gamma B_0 \hbar}{kT} + \dots} = -\frac{\hbar^2}{4} \frac{\gamma B_0}{kT} .$$

Die Kernspinpolarisation erzeugt über die mit dem Spin verknüpften magnetischen Momente  $\vec{\mu}_I$  eine makroskopische Magnetisierung  $\vec{M}_0$  der Probe. Diese errechnet sich als Summe der Einzelmomente pro Volumeneinheit, also

$$\vec{M}_0 = \sum_i \mu_0 \vec{\mu}_{I_i} / V .$$

( $\mu_0$  = Permeabilität des Vakuums)

Der Erwartungswert von  $\vec{M}_0$  in Richtung des äußeren Feldes ( $\vec{z}$ -Richtung) beträgt dann

$$\langle M_0 \rangle = N \gamma \mu_0 \langle I_z \rangle_P$$

mit N als Anzahl der Momente pro Volumeneinheit. Aus (2) folgt damit für den Betrag der Gleichgewichtsmagnetisierung bei der Temperatur T

$$M_0 = \frac{1}{4} \mu_0 \gamma^2 \frac{\hbar^2}{k} N \frac{B_0}{T} .$$

### b) Larmor-Präzession

In der Kernspinresonanz-Spektroskopie beobachtet man nun die Probenmagnetisierung  $\vec{M}$ , die mit im folgenden zu erläuternden Methoden in ein meßbares elektrisches Signal umgewandelt wird. Insbesondere soll hier das zeitliche Verhalten von  $\vec{M}$  untersucht werden, nachdem  $\vec{M}$  durch Einstrahlung von Hochfrequenzquanten der Energie  $\Delta E$  aus der Gleichgewichtslage  $\vec{M}_0$  entfernt wurde. Da die Probenmagnetisierung durch das Zusammenwirken einer großen Zahl von Einzelmomenten - N liegt in der Größenordnung  $10^{28}/\text{m}^3$  - entsteht, ist es möglich, ihr Verhalten mit klassischen Methoden zu behandeln.

Daraus folgt sofort, dass auf die Magnetisierung  $\vec{M}$  im Feld  $B_0 \vec{z}_e$  ein Drehmoment  $\vec{D}$  wirken muss, welches sich zu

$$\vec{D} = \vec{M} \times B_0 \vec{z}_e$$

ergibt. Damit ändert sich der Gesamtdrehimpuls  $\vec{I}$  gemäß der Kreiselgleichung

$$\frac{d\vec{I}}{dt} = \vec{M} \times B_0 \vec{z}_e .$$

Da das magnetische Moment  $\vec{M}$  und der Drehimpuls  $\vec{I}$  über das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  miteinander verknüpft sind, gilt

$$(3) \quad \frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times B_0 \vec{z}_e$$

oder, wenn man  $\vec{M}$  in seine Komponenten

$$\vec{M} = M_X \vec{x}_e + M_Y \vec{y}_e + M_Z \vec{z}_e$$

( $\vec{x}_e, \vec{y}_e, \vec{z}_e$  orthogonale Einheitsvektoren) zerlegt,

$$(3a) \quad \frac{dM_Z}{dt} = 0 \quad ,$$

$$(3b) \quad \frac{dM_X}{dt} = \gamma B_0 M_Y$$

und

$$(3c) \quad \frac{dM_Y}{dt} = -\gamma B_0 M_X \quad .$$

Die Gleichungen werden gelöst durch

$$M_Z = \text{const} \quad ,$$

$$M_X = A \cos \gamma B_0 t$$

und

$$M_Y = -A \sin \gamma B_0 t \quad .$$

Die Magnetisierung  $\vec{M}$  führt somit eine Präzessionsbewegung um die  $\vec{z}_e$ -Achse mit der Kreisfrequenz

$$(4) \quad \omega_L = \gamma B_0$$

aus.  $\omega_L$  wird die **Larmor-Frequenz** genannt.

### c) Relaxationserscheinungen

Wird die Magnetisierung der Probe durch eine hochfrequente Einstrahlung aus ihrer Gleichgewichtslage entfernt, dann strebt sie nach dem Verschwinden dieser Störung wieder ihrem Gleichgewichtswert  $\vec{M}_0$  zu. Dieser Vorgang wird als **Relaxation** bezeichnet. Sein zeitlicher Ablauf lässt sich durch die folgenden Differentialgleichungen beschreiben.

$$(5) \quad \frac{dM_Z}{dt} = \frac{M_0 - M_Z}{T_1} \quad ,$$

$$(6) \quad \frac{dM_X}{dt} = -\frac{M_X}{T_2}$$

und

$$(7) \quad \frac{dM_Y}{dt} = -\frac{M_Y}{T_2} \quad .$$

Die Gleichungen (5), (6) und (7) ergeben zusammengefasst mit (3a), (3b) und (3c) die sogenannten **Blochschen Gleichungen**

$$(5^*) \quad \frac{dM_Z}{dt} = \frac{M_0 - M_Z}{T_1} \quad ,$$

$$(6^*) \quad \frac{d M_X}{d t} = + \gamma B_0 M_Y - \frac{M_X}{T_2}$$

und

$$(7^*) \quad \frac{d M_Y}{d t} = - \gamma B_0 M_X - \frac{M_Y}{T_2} .$$

Die in der Gleichung (5) auftretende Zeitkonstante  $T_1$  nennt man die **longitudinale** oder **Spin-Gitter-Relaxationszeit**. Die erstere Bezeichnung wurde gewählt, weil  $T_1$  die Veränderung der Magnetisierungskomponente parallel zur Feldrichtung  $\vec{B}_0$  beschreibt.

Da sie andererseits aber auch die charakteristische Zeit darstellt, in der im Festkörper Energie aus dem Kernspinsystem in Gitterschwingungen übergeht oder umgekehrt, wird auch die zweite Bezeichnung häufig benutzt. Sie wird in einem übertragenen Sinn auch dann noch beibehalten, wenn statt eines kristallinen Festkörpers Flüssigkeiten Gegenstand der Untersuchungen sind.

Die Größe  $T_2$  in (6) und (7) nennt man die **transversale** oder **Spin-Spin-Relaxationszeit**; transversal deshalb, weil sie das Zeitverhalten der zu  $B_0 \vec{z}_e$  senkrechten Magnetisierungskomponente beschreibt. Die andere Bezeichnung rührt daher, dass die Abnahme der Magnetisierung senkrecht zu  $B_0 \vec{z}_e$  häufig durch Wechselwirkungen eines Spins mit seinen nächsten Nachbarn zustande kommt. (Es können aber auch Spin-Gitter-Relaxationsprozesse einen Beitrag zu  $T_2$  erbringen.)

#### d) HF-Einstrahlungsvorgänge

Zur Messung der Relaxationszeiten ist es erforderlich, die Probenmagnetisierung von ihrem Gleichgewichtswert zu entfernen. Man bringt dazu, wie schon zuvor erwähnt, die Probe in ein Hochfrequenzfeld, dessen magnetischer Feldvektor immer senkrecht zu  $\vec{z}_e$  steht. Es sei also

$$(8) \quad \vec{B}_{HF} = 2\vec{B}_1 \cos \omega t \quad . \quad (\text{mit } \vec{B}_1 \perp \vec{z}_e) \quad .$$

Ein solches kann man sich in zwei zirkular polarisierte Felder mit den Frequenzen  $+\omega$  und  $-\omega$  zerlegt denken. Liegt  $+\omega$  in der Nähe der Larmor-Frequenz  $\omega_L$ , so ist der Beitrag des Feldes mit der Frequenz  $-\omega$  zu vernachlässigen, und man kann von einem in der durch  $\vec{x}_e$  und  $\vec{y}_e$  aufgespannten Ebene rotierenden Feld  $\vec{B}_1$  ausgehen. Das gesamte auf die Probe wirkende  $B_{ges}$  hat dann die Form

$$B_X = B_1 \cos \omega t, \quad B_Y = B_1 \sin \omega t, \quad B_Z = B_0 \quad .$$

Um auf einfachem Wege eine Lösung der Differentialgleichung für  $\vec{M}(t)$  zu finden, ist es zweckmäßig, zu einem Koordinatensystem überzugehen, das mit der Frequenz  $\omega$  um die  $\vec{B}_0$ -Achse rotiert. Es möge durch die Einheitsvektoren  $\vec{x}'_e$ ,  $\vec{y}'_e$  und  $\vec{z}'_e = \vec{z}_e$  aufgespannt werden. Damit gelingt es, die Zeitabhängigkeit des  $B_1$ -Feldes zu eliminieren; denn für einen Beobachter im  $\{\vec{x}'_e, \vec{y}'_e, \vec{z}'_e\}$ -System ist das  $B_1$ -Feld konstant. Es soll ohne Einschränkung der Allgemeinheit in die  $\vec{x}'_e$ -Richtung weisen. Bei der Transformation der Kreisgleichung (3) in das rotierende Koordinatensystem ist zu beachten, dass die Einheitsvektoren jetzt zeitabhängige Größen sind. Es gilt

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{\partial M_X}{\partial t} \vec{x}'_e + \frac{\partial M_Y}{\partial t} \vec{y}'_e + \frac{\partial M_Z}{\partial t} \vec{z}'_e + M_X \frac{\partial \vec{x}'_e}{\partial t} + M_Y \frac{\partial \vec{y}'_e}{\partial t} + M_Z \frac{\partial \vec{z}'_e}{\partial t} ,$$

wo

$$\frac{\partial \vec{x}'_e}{\partial t} = -\vec{\omega} \times \vec{x}'_e , \quad \frac{\partial \vec{y}'_e}{\partial t} = -\vec{\omega} \times \vec{y}'_e \quad \text{und} \quad \frac{\partial \vec{z}'_e}{\partial t} = 0 .$$

(3) lässt sich dann darstellen als

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B}_{\text{ges}}) - \vec{\omega} \times \vec{M}$$

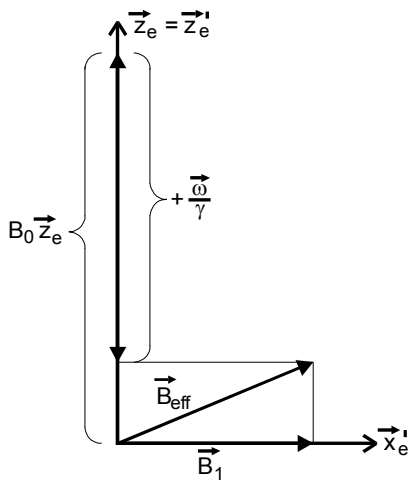
oder

$$(9) \quad \frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \left\{ \vec{M} \times \left( \vec{B}_{\text{ges}} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \right\} .$$

Man erkennt, dass (9) die gleiche Gestalt wie (3) besitzt, wenn man ein effektives Magnetfeld

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$$

eingührt:



$$(10) \quad \frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B}_{\text{eff}}) .$$

Die Lösung der Differentialgleichung (10) stellt demnach eine Präzessionsbewegung des Magnetisierungsvektors  $\vec{M}$  um die Feldrichtung  $\vec{B}_{\text{eff}}$  dar, was eine Änderung der z-Komponente der Magnetisierung bedingt (siehe Abb.2).

Von großer Bedeutung in der Messtechnik ist der Spezialfall, dass die Frequenz  $\omega$  des eingestrahlten Hochfrequenzfeldes gleich der Larmorfrequenz  $\omega_L$  ist (Resonanzfall). Da  $\vec{\omega}$  antiparallel zu  $B_0 \vec{z}'_e$  ist, wird in diesem Falle

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_1 ,$$

Abb.2: Darstellung des effektiven Magnetfeldes, das auf eine Probe wirkt, wenn ein hochfrequentes

Zusatzfeld eingestrahlt wird

das heißt, die Magnetisierung präzediert um die  $\vec{B}_1$ -

Achse und der Öffnungswinkel des Präzessionskegels beträgt  $90^\circ$ . Man kann jetzt den Drehwinkel  $\delta(\Delta t)$  ausrechnen, um den sich  $\vec{M}$  aus der  $\vec{z}$ -Richtung herausdreht, wenn das  $\vec{B}_1$ -Feld für einen Zeitraum  $\Delta t$  eingeschaltet ist. Es ergibt sich

$$\delta(\Delta t) = \gamma B_1 \Delta t .$$

Beträgt die Einstrahlungszeit gerade

$$(10a) \quad \Delta t_{90} = \frac{\pi}{2\gamma B_1} \quad (\text{wo } \Delta t_{90} \ll T_1, T_2) ,$$

so wird  $\vec{M}$  aus der  $-\vec{z}$ -Richtung in die  $\vec{y}$ -Richtung gedreht. Man spricht dann von einem  $90^\circ$ -Puls; denn die Gleichgewichtsmagnetisierung wurde genau im  $90^\circ$  gedreht. Dementsprechend kann man auch einen  $180^\circ$ -Puls erzeugen mit

$$\Delta t_{180} = 2 \Delta t_{90} = \frac{\pi}{\gamma B_1} ,$$

welcher die Magnetisierung in die  $-\vec{z}$ -Richtung klappt. Auf diese Weise lassen sich zwei wohldefinierte Nicht-Gleichgewichtszustände herstellen. Wenn die Magnetisierung anschließend wieder in ihre Gleichgewichtslage zurückwandert, lassen sich die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  messen. Darauf wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

### 3. Messmethoden zur Bestimmung der Relaxationszeit $T_2$

#### a) Der freie Induktionszerfall (FID)

Der prinzipielle Versuchsaufbau besteht aus einem Elektromagneten, der ein homogenes  $B_0 \vec{z}_e$  erzeugt (Abb.3). Senkrecht dazu steht eine Spule, die die Probe umschließt und durch die ein hochfrequenter Strom aus dem „Sender“ geschickt wird, so dass ein hochfrequentes Magnetfeld der Gestalt (8) entsteht. Die Frequenz wird auf

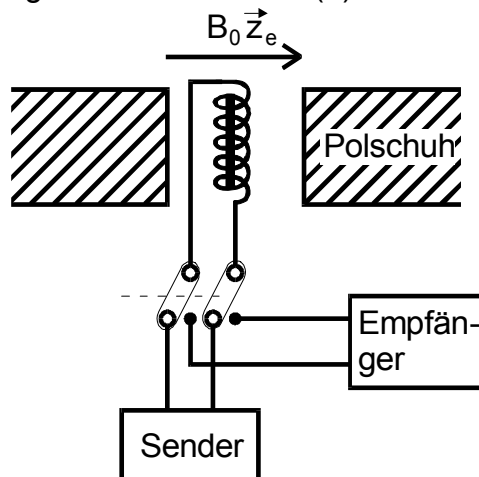


Abb.3 Prinzipieller Versuchsaufbau

auf  $\omega_L = \gamma B_0$  eingestellt. Es entsteht somit ein in der  $\vec{x}-\vec{y}$ -Ebene umlaufendes Feld. Schaltet man das  $B_1$ -Feld genau für die Dauer  $\Delta t_{90}$  ein, so wandert die ursprünglich in  $\vec{z}$ -Richtung liegende Gleichgewichtsmagnetisierung der Probe im Verlauf ihrer Präzession um  $\vec{x}'$  in die  $\vec{y}'$ -Richtung ( $\vec{B}_1 \parallel \vec{x}'$ ). Nach dem Abschalten des Pulses führt  $\vec{M}$  eine Präzession in der  $\vec{x}-\vec{y}$ -Ebene aus infolge des nach wie vor herrschenden  $B_0 \vec{z}_e$ -Feldes und kehrt schließlich durch Relaxationsprozesse wieder in seine Gleichgewichtslage zurück. Diesen Vorgang nennt man **freien Induktionszerfall** (oder in der angelsächsischen Literatur: Free Induction Decay, abgekürzt: FID). Die Präzessionsbewegung der Magnetisierung in der  $\vec{x}-\vec{y}$ -Ebene erzeugt eine Induktionsspannung in der die Probe umschließenden Spule. Zur Beobachtung des FID schließt man daher die Spule an einen Empfänger an, der das Induktionssignal in Abhängigkeit von der Zeit aufzeichnet. Wie geht nun der Zerfall der transversalen Magnetisierung vor sich? Eine Antwort auf diese Frage gibt die Erkenntnis, dass das statische Feld  $B_0 \vec{z}_e$  in einer realen Probe

nicht für alle zur Magnetisierung beitragenden Spins gleich ist. Das kann zwei Ursachen haben - eine physikalische und eine apparative: Zum einen können die Kernspins zusätzlichen Feldern unterworfen sein, die sich beispielsweise aus den Dipolfeldern ihrer nächsten Nachbarn zusammensetzen oder die von den Spins der Elektronenhülle herrühren. Andererseits ist auch das statische Feld, das eine reale Apparatur zwischen ihren (endlich ausgedehnten) Polschuhen erzeugt, zwangsläufig inhomogen. Für die Gesamtheit der Spins existiert daher eine Verteilungsfrequenz der Larmorfrequenzen. Sie bewegen sich dementsprechend entweder langsamer oder schneller als das mit der Frequenz  $\omega = \gamma B_0$  umlaufende  $\vec{B}_1$ -Feld. Das führt zu einer Dephasierung oder „Auffächerung“ der Spins bei ihrer Präzessionsbewegung um die  $\vec{z}$ -Achse und damit zu einem Zerfall der Transversalkomponente der Magnetisierung. Für die an der Probe messbare Relaxationszeit  $T_2^*$  gilt dann

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{\Delta B}},$$

worin  $T_{\Delta B}$  eine weitere Zeitkonstante bedeutet, die durch die apparativ bedingte Inhomogenität des  $B_0 \vec{z}_e$ -Feldes entsteht.  $T_{\Delta B}$  ist von der Größenordnung  $(\gamma d G)^{-1}$  ( $d$  = Probendurchmesser;  $G$  = Gradient des  $B_0$ -Feldes). Solange  $T_{\Delta B} \gg T_2$  ist, wenn also das  $B_0 \vec{z}_e$ -Feld hinreichend homogen ist, kann eine  $T_2$ -Bestimmung aus dem FID vorgenommen werden. (Oft zeigt sich dann, dass der FID eine sehr komplizierte Struktur besitzt und keineswegs nur ein einfaches exponentielles Verhalten aufweist, wie es gemäß (6) und (7) zu erwarten wäre. Das ist immer dann der Fall, wenn im Frequenzspektrum der Probe mehrere Resonanzstellen auftreten.)

In all den (häufig vorkommenden) Fällen, wo  $T_{\Delta B} < T_2$  ist, wird der Zerfall der Transversalkomponente im wesentlichen durch die apparative Feldinhomogenität festgelegt. Eine Bestimmung von  $T_2$  aus dem FID ist dann nicht mehr möglich.

#### b) Das Spin-Echo-Verfahren

Man kann jedoch diesen apparativ bedingten Störeffekt bei der  $T_2$ -Messung eliminieren, solange er nur zeitlich konstant ist. Hierzu dient die sogenannte **Spin-Echo-Methode**, bei der mit (mindestens) zwei HF-Pulsen gearbeitet wird: Ein  $90^\circ$ -Puls dreht die Magnetisierung in die  $\vec{y}'$ -Richtung (Abb.4a). Anschließend präzedieren die Spins in einer ausgedehnten Probe während eines Zeitraumes  $\tau \gg \Delta t_{90}$  um die  $\vec{z}$ -Achse. Da das  $B_0 \vec{z}_e$ , das die einzelnen Spins spüren, leicht inhomogen ist, kommen sie bald außer Phase, was in Abb.4b durch die Spins „1“ und „2“ angedeutet ist. Für Spin „1“ ist z.B. die Larmorfrequenz  $\omega_{L_1} > \omega$ , sodass er sich im rotierenden Koordinatensystem  $\{\vec{x}', \vec{y}'\}$  im Uhrzeigersinn bewegt, während für Spin „2“  $\omega_{L_2} < \omega$  ist und er deshalb gegensinnig umläuft. Nach der Zeit  $T_{\Delta B}$  sind die Spins praktisch so weit auseinander gelaufen, dass praktisch kein Induktionssignal mehr erzeugt wird. Am Ende des Zeitraumes  $\tau$  gibt man einen  $180^\circ$ -Puls auf die Probe. Dadurch führt jeder Spin eine Drehung um  $180^\circ$  um die  $\vec{x}'$ -Achse längs der punktierten Linien in Abb.4c aus. Man erkennt, dass die Spinorientierungen umgeklappt werden und dass die Spins in dem Maße, wie sie vorher auseinanderliefen, jetzt wieder aufeinander zulaufen. Wenn abermals der Zeitraum  $\tau$  verstrichen



ist, sind die Spins für einen kurzen Zeitraum wieder in Phase (Abb.4d), und es entsteht in der Probenspule ein Messsignal, das man nach dem Erfinder dieser Messmethode,

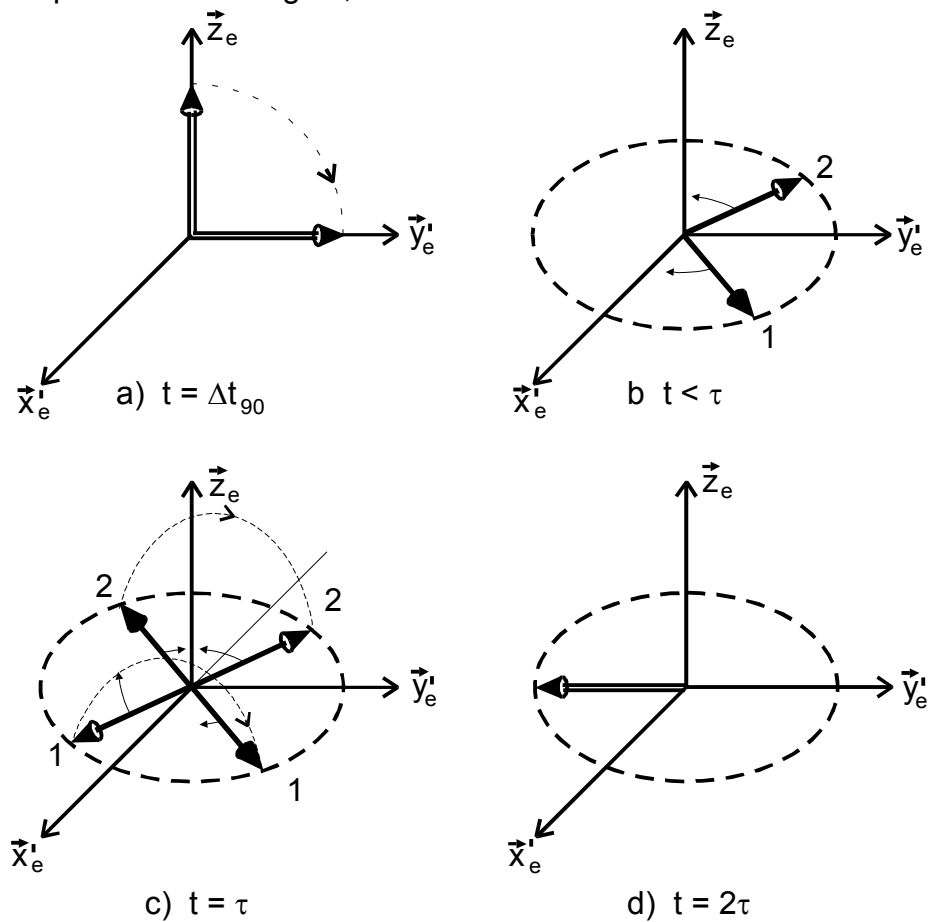


Abb. 4: Zeitlicher Verlauf der Spin-Echo Methode

E.L. Hahn<sup>\*)</sup> (1950), als **Hahn-Echo** bezeichnet. Der Signalverlauf bei dieser Methode ist in Abb.5 wiedergegeben.

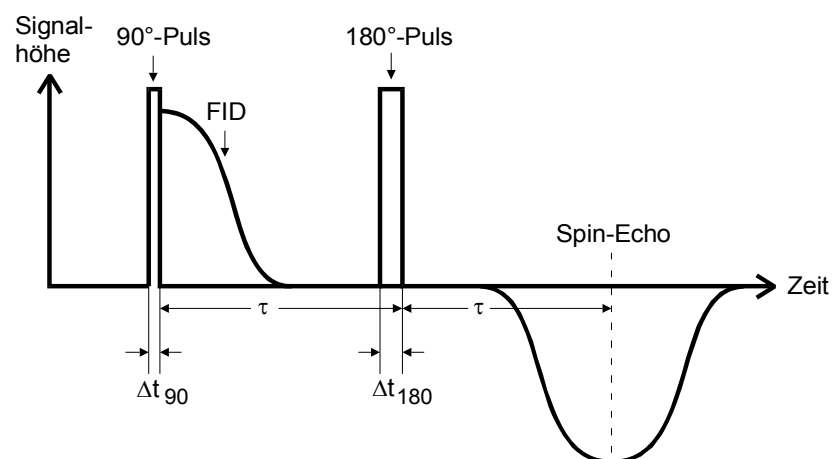


Abb.5: Signalverlauf bei der Spin-Echo-Methode

Im Grenzfall  $T_2 \rightarrow \infty$  erreicht das Echosignal wieder die ursprüngliche Höhe des FID. Es besäße nur ein umgekehrtes Vorzeichen (Abb.4d). Üblicherweise treten aber neben

<sup>\*)</sup> historische Literaturstelle: E.L. Hahn, Phys. Rev. 80, 580 - 594 (1950)

den soeben beschriebenen, reversiblen Dephasierungsprozessen auch irreversible auf, die auf der Wechselwirkung der Spins mit ihrer Umgebung beruhen. Das hat zur Folge, dass einige Spins nach der Zeit  $2\tau$  nicht wieder in Phase sind und somit nicht mehr zum Signal beitragen. Da die Anzahl der Wechselwirkungsprozesse mit zunehmendem Pulsabstand  $\tau$  anwächst, wird in gleichem Maße die Höhe des Spin-Echos abnehmen (Abb.6). Der quantitative Zusammenhang zwischen beiden Größen ist durch die Differentialgleichung (7) gegeben:

$$\frac{dM_Y}{dt} = -\frac{M_Y}{T_2} \quad .$$

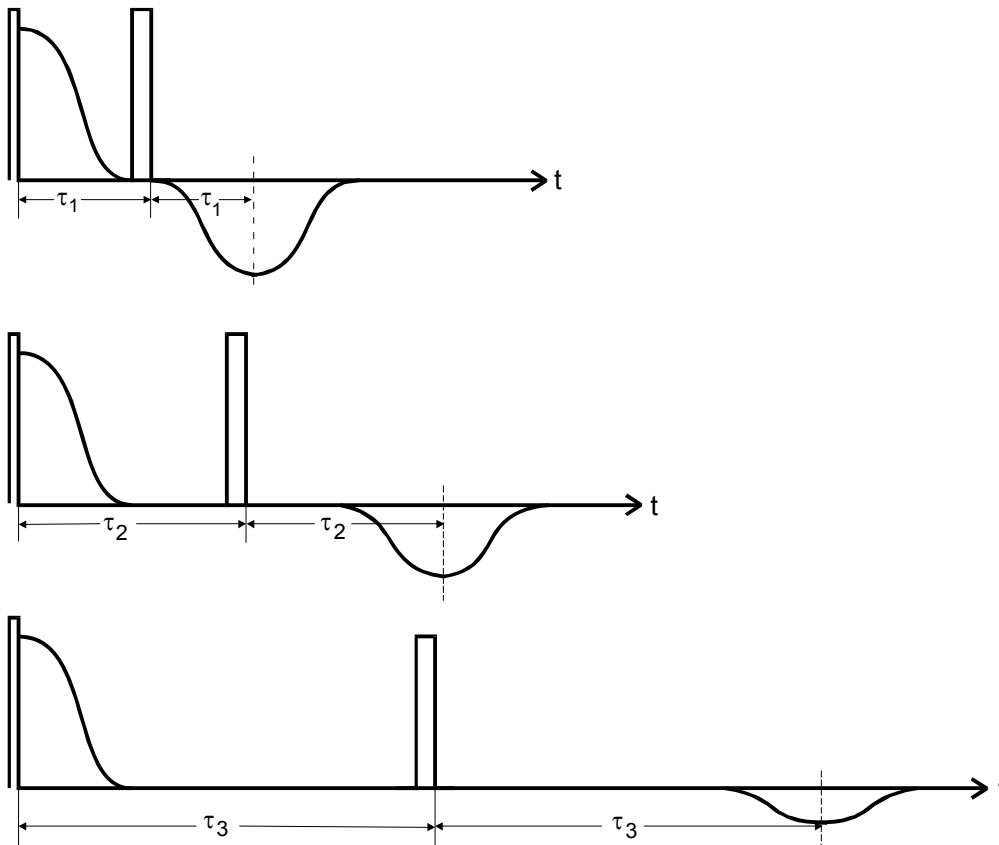


Abb.6: Abnahme der Echo-Höhe mit zunehmendem Pulsabstand

Da der Zerfall praktisch am Ende des  $90^\circ$ -Pulses einsetzt, wird dieser als Zeitnullpunkt bei der Integration gewählt. Hier lauten die Anfangsbedingungen:

$$M_X(0) = 0 = M_Z(0) \quad \text{und} \quad M_Y(0) = M_0 \quad .$$

Damit folgt aus (6)

$$(11) \quad M_Y(t) = M_0 \exp(-t/T_2) \quad .$$

Hierin bedeutet jetzt  $M_Y$  die Höhe des Spin-Echos. Unter den genannten Voraussetzungen ist eine  $T_2$ -Bestimmung nach dem eben beschriebenen Verfahren möglich, wenn man  $M_Y$  in Abhängigkeit vom Pulsabstand  $\tau$  misst.

### c) die Carr-Purcell- und die Meiboom-Gill-Methode

Die Spin-Echo-Methode nach 3b ist in der Praxis zeitraubend, da nach jeder Echo-Messung solange gewartet werden muss, bis sich die ursprüngliche Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_0$  in  $\vec{z}$ -Richtung wieder eingestellt hat. Es ist geschickter, nach der von Carr und Purcell vorgeschlagenen Methode vorzugehen. Sie verwenden nach einem  $90^\circ$ -Puls eine ganze Reihe von  $180^\circ$ -Pulsen, die äquidistant im Abstand  $2\tau$  aufeinanderfolgen, so wie es in Abb.7 angedeutet ist.

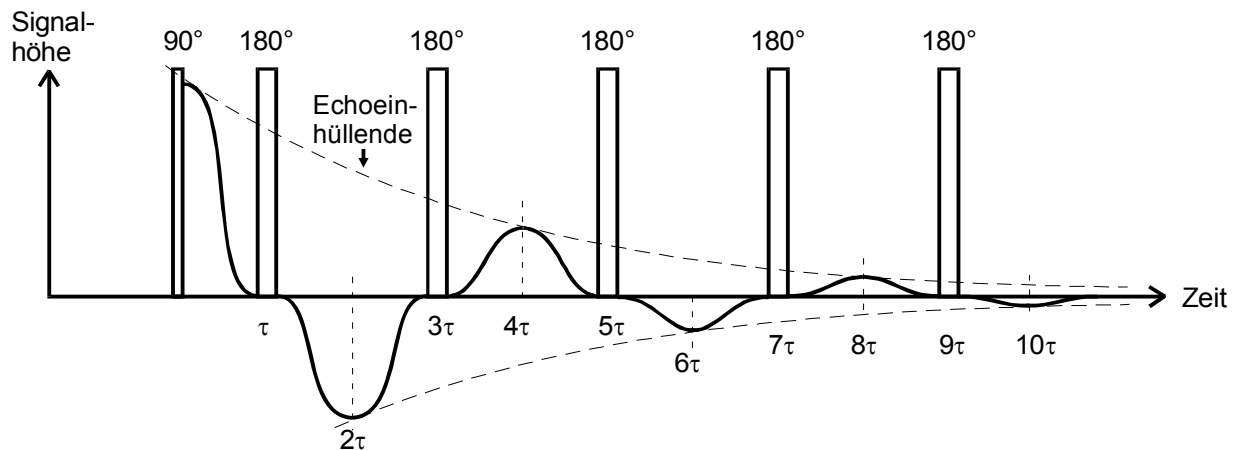


Abb.7: Die Pulssequenz bei der Carr-Purcell-Methode

Es gelingt damit, jeweils zu den Zeitpunkten  $2n\tau$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) die Spins wieder zu fokussieren, wobei jedoch die Echoamplitude infolge von Relaxationsprozessen mit wachsendem  $n$  immer weiter abnimmt. Unter bestimmten Voraussetzungen, auf die im folgenden näher eingegangen wird, klingt  $M_y$  exponentiell mit der Zeitkonstanten  $T_2$  ab, sodass die Auswertung der Messungen gemäß (11) möglich ist.

Die Carr-Purcell-Methode liefert jedoch nur dann die wahre Relaxationszeit, wenn die  $180^\circ$ -Pulse in ihrer Zeitdauer exakt justiert sind. Wenn das nicht gelingt, weil zum Beispiel  $B_1$  nicht genau bekannt ist, liegen die Spins nach dem 1.  $180^\circ$ -Puls nicht mehr in der  $\vec{y}'$ - $\vec{x}'$ -Ebene (siehe Abb.8a). Gemessen wird aber nur die Komponente von  $\vec{M}$ , die in dieser Ebene liegt. Da bei jedem weiteren falschen  $180^\circ$ -Puls  $\vec{M}$  in **derselben** Richtung weitergedreht wird, addieren sich die Fehler, wodurch ein zu kleines  $T_2$  gemessen wird.

Eine mögliche Art und Weise, diesen Nachteil zu beseitigen, stellt die Meiboom-Gill-Methode dar. Sie besitzt die gleiche Pulsfolge wie die Carr-Purcell-Technik, nur wird jetzt die hochfrequente Schwingung in den  $180^\circ$ -Pulsen mittels einer speziellen Vorrichtung um  $90^\circ$  in der Phase gegenüber den Schwingungen im  $90^\circ$ -Puls verschoben, sodass bereits beim 1.  $180^\circ$ -Puls  $\vec{B}$  nicht mehr in  $\vec{x}'$ -Richtung sondern in  $\vec{y}'$ -Richtung weist. Während eines  $180^\circ$ -Pulses werden die Spins nun um die  $\vec{y}'$ -Richtung geklappt. Es werde angenommen, dass alle  $180^\circ$ -Pulse infolge einer (unvermeidbaren) Fehljustierung die Spins um  $180^\circ + \delta$  drehen. Während die Spins im Zeitraum  $\tau$  nach dem  $90^\circ$ -Puls noch in der  $\vec{y}'$ - $\vec{x}'$ -Ebene präzedieren, werden sie durch den 1.  $(180^\circ + \delta)$ -Puls ein wenig aus dieser herausgeklappt, wie es in Abb.8a angedeutet ist. Zur Zeit  $2\tau$  erfolgt die Refokussierung in  $\vec{y}'$ -Richtung (Abb.8b). Jedoch liegt der Summenvektor

aller Spins um den Winkel  $\delta$  außerhalb der  $\bar{y}'$ - $\bar{x}'$ -Ebene, sodass nur die Komponente  $M\cos\delta$  in Erscheinung tritt. Während des Zeitraumes von  $2\tau$  bis  $3\tau$  laufen die Spins wieder auseinander jedoch um den Winkel  $\delta$  außerhalb der  $\bar{y}'$ - $\bar{x}'$ -Ebene (Abb.8c). Der zweite  $(180^\circ+\delta)$ -Puls klappt nun die Spins um den Winkel  $180^\circ+\delta$  zurück (Abb.8c), so dass sie danach genau wieder in der  $\bar{y}'$ - $\bar{x}'$ -Ebene liegen (Abb.8d). Dieser Vorgang lässt sich viele Male nacheinander wiederholen. Man erkennt, dass trotz einer Fehljussierung der  $180^\circ$ -Pulslänge bei der Meiboom-Gill-Methode alle **geradzahligen** Echos die richtige Amplitude besitzen, sodass aus ihnen  $T_2$  ermittelt werden kann. Weiterhin ist für diese Methode charakteristisch, dass alle Echos dasselbe Vorzeichen besitzen, während es bei der Carr-Purcell-Technik alterniert.

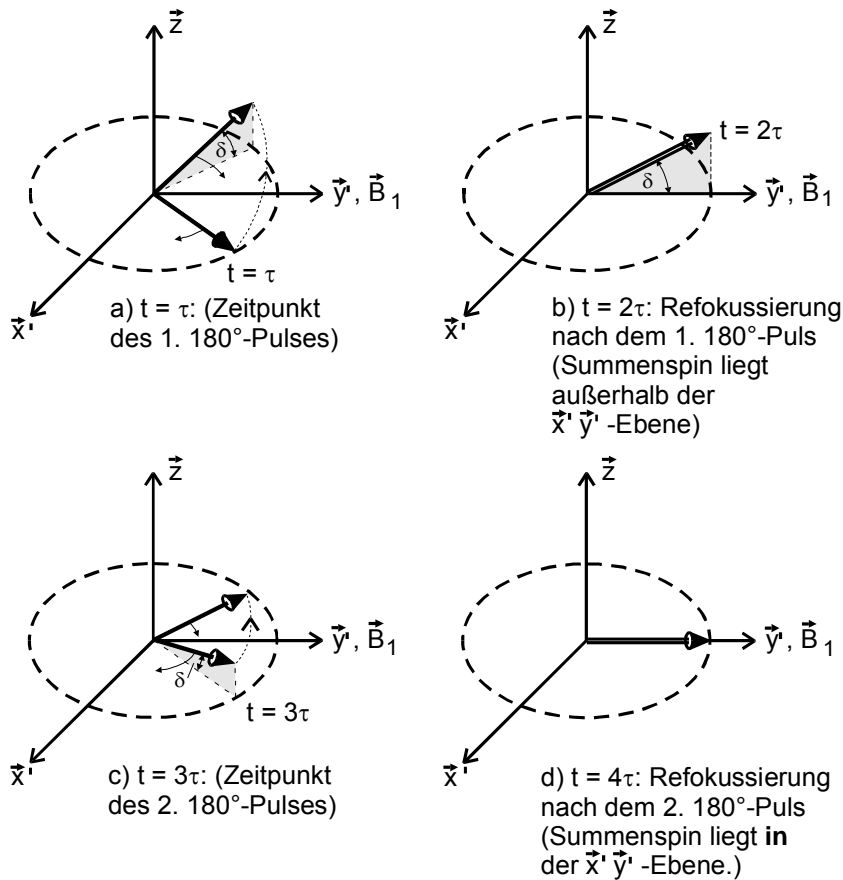


Abb.8: Bewegung der Spins bei der Meiboom-Gill-Methode

#### 4. Der Einfluss der Diffusion auf das Relaxationsverhalten einer flüssigen Probe

Den bisher vorgestellten Methoden zur  $T_2$ -Bestimmung liegt Gleichung (11) zugrunde. Diese wird, wie bereits zuvor erwähnt, ungültig, sobald das lokale  $B_0 \bar{z}_e$ -Feld, das die Spins spüren, zeitabhängig wird. Das ist beispielsweise der Fall, wenn die Spins innerhalb des Zeitraumes  $2\tau$  ihren Ort infolge Brownscher Molekularbewegung verändern. Sie geraten dann wegen der Inhomogenität des statischen Feldes nacheinander in Bereiche mit unterschiedlichen Feldstärken, sodass die Larmor-Frequenz eine Funktion der Zeit wird. Dadurch wird die Refokussierung der Spins gestört, und die Signalamplitude nimmt schneller als durch (11) festgelegt ab. Es zeigt sich, dass in den Blochschen Gleichungen (5\*) bis (7\*) ein weiterer Term auftritt, welcher die sogenannte Diffusionskonstante  $D$  enthält. Das ist eine Größe, welche die thermisch bedingte Bewegung von

Molekülen oder Atomen in Flüssigkeiten beschreibt. Der diffusionsabhängige Zusatzterm soll im Folgenden berechnet werden. Die Diffusionsstromdichte  $\vec{j}$ , das heißt, die Anzahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit die Flächeneinheit durchsetzen, ist gegeben durch

$$(12) \quad \vec{j} = -D \nabla n \quad ,$$

wo  $n$  die Zahl der Teilchen (hier also der Spins) pro Volumeneinheit bedeutet. Im Falle von Spin- $1/2$ -Teilchen existieren genau zwei Einstellungen der Spins bezüglich einer Quantisierungsachse ( $B_0 \vec{z}_e$ ). (12) besteht daher bei Protonen aus zwei Anteilen, dem Diffusionsstrom  $\vec{j}_{\uparrow\downarrow}$  für die Spins antiparallel zu  $B_0 \vec{z}_e$  und  $\vec{j}_{\uparrow\uparrow}$  für die Spins, welche parallel zu  $B_0 \vec{z}_e$  stehen. Die Gesamtmagnetisierung  $M$  in einem Volumenelement  $\Delta V$  ändert sich, sobald die ein magnetisches Moment  $\mu$  tragenden Spins durch die Oberfläche von  $\Delta V$  aus- oder eintreten; und zwar ist die Änderung der Magnetisierung pro Zeiteinheit im Volumen gleich dem Gesamtstrom der magnetischen Momente durch die Oberfläche  $O$  von  $\Delta V$ . Es gilt also

$$(13) \quad \int_{\Delta V} \frac{\partial M}{\partial t} dV = - \int_O \vec{J}_M \cdot d\vec{F} \quad ,$$

wobei  $\vec{J}_M$  die Stromdichte der magnetischen Momente bedeutet und  $d\vec{F}$  ein orientiertes Flächenelement auf  $O$  darstellt. Das Integral auf der rechten Seite von (13) lässt sich mit Hilfe des Gaußschen Integralsatzes umformen in

$$(14) \quad \int_O \vec{J}_M \cdot d\vec{F} = \int_{\Delta V} \nabla \cdot \vec{J}_M dV \quad .$$

Aus (13) und (14) folgt nun

$$(15) \quad \frac{\partial M}{\partial t} = - \nabla \cdot \vec{J}_M \quad .$$

Da  $\vec{J}_M$  gleich der Spinstromdichte multipliziert mit dem magnetischen Moment  $\mu$  ist, lässt sich (15) umformen in

$$\frac{\partial M}{\partial t} = - \nabla \cdot \mu (\vec{j}_{\uparrow\uparrow} - \vec{j}_{\uparrow\downarrow})$$

und weiter unter Berücksichtigung von (12)

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \nabla \cdot D \nabla \mu (n_{\uparrow\uparrow} - n_{\uparrow\downarrow}) \quad .$$

$\mu (n_{\uparrow\uparrow} - n_{\uparrow\downarrow})$  ist aber gleich der Magnetisierung der Probe. Somit gilt

$$(16) \quad \frac{\partial M}{\partial t} = \nabla \cdot D \nabla M \quad .$$

Falls  $D$  ortsunabhängig ist, lässt sich (16) auch schreiben als

$$(17) \quad \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = D \Delta \vec{M} \quad .$$

Unter den zu Beginn dieses Kapitels genannten Voraussetzungen müssen daher die Blochschen Gleichungen um das in (17) aufgeführte Glied erweitert werden. Man bekommt damit

$$(18) \quad \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B}) - \frac{M_x \vec{x}_e + M_y \vec{y}_e}{T_2} - \frac{(M_z - M_0) \vec{z}_e}{T_1} + (\vec{x}_e + \vec{y}_e + \vec{z}_e) D \Delta \vec{M} \quad ^*)$$

Im folgenden soll versucht werden, eine Lösung der Differentialgleichung (18) für die transversale Magnetisierungskomponente

$$M_{tr} := M_x + i M_y$$

zu finden. Dabei sei  $\vec{B}_0$  das mittlere von außen angelegte Magnetfeld. Infolge der jetzt angenommenen Feldinhomogenität soll jedoch das Feld an jedem Ort geringfügig von  $\vec{B}_0$  verschieden sein. Da kleine Änderungen der  $\vec{x}$ - und  $\vec{y}$ -Komponente von  $\vec{B}_0$  die Larmor-Frequenz nur in 2. Ordnung verändern, sollen diese vernachlässigt werden. Für das gesamte Volumen der Probe wird daher angesetzt

$$(19) \quad B_z = B_0 + Gz \quad , \quad (\vec{B}_0 = B_z \vec{z}_e)$$

worin  $G$  (Maßeinheit: Tesla/m) den Feldgradienten des von außen angelegten Magnetfeldes bedeuten soll.  $G$  sei innerhalb des Probenvolumens konstant. Die Differentialgleichung für die transversale Magnetisierung  $M_{tr}$  bekommt man nun aus (18), indem man zu der x-Komponente die mit der imaginären Einheit  $i$  multiplizierte y-Komponente addiert. Das ergibt (mit  $\omega_L = \gamma B_0$ )

$$(20) \quad \frac{\partial M_{tr}}{\partial t} = -i \omega_L M_{tr} - i \gamma G z M_{tr} - \frac{M_{tr}}{T_2} + D \Delta M_{tr} \quad .$$

Die Gleichung (20) wird durch den Ansatz

$$(21) \quad M_{tr} = f(x, y, z, t) \exp(-i \omega_L t) \exp(-t/T_2)$$

gelöst, wobei die Funktion  $f$  wiederum die Gleichung

$$(22) \quad \frac{\partial f}{\partial t} = -i \gamma G z f + D \Delta f$$

erfüllen muss. Vernachlässigt man den Diffusionsterm in (22) zunächst, so beschreibt  $f$  in (22) eine Präzessionsbewegung von  $M_{tr}$  im rotierenden Koordinatensystem mit der Präzessionsgeschwindigkeit  $\gamma G z$ . Es werde jetzt an die Carr-Purcell-Methode zur  $T_2$ -Bestimmung erinnert. Dort werden nach einem  $90^\circ$ -Puls zu den Zeitpunkten  $\tau, 3\tau, 5\tau, \dots, (2n-1)\tau, \dots$   $180^\circ$ -Pulse auf die Probe gegeben. Jeder Puls setzt  $M_{tr}$  bei der Präzessionsbewegung um den Winkel

---

<sup>\*)</sup> Strenggenommen ist auch die Größe  $M_0$  ortsabhängig, sodass in (18) noch ein Term  $-D \Delta M_0$  hinzugefügt werden müsste. Bei hinreichend kleinen Feldgradienten ist der Einfluss dieses Ausdrucks jedoch vernachlässigbar klein. Er wird im Folgenden nicht berücksichtigt.

$$\alpha = -2\gamma Gz \tau$$

zurück. Nach  $n$   $180^\circ$ -Pulsen, also zu einer Zeit  $t$  mit

$$(2n - 1) \tau < t < (2n + 1) \tau ,$$

hat  $f$  den Wert

$$(23) \quad f(t) = A \exp(-i\gamma Gz \{t - 2n\tau\}) .$$

Der Diffusionsterm, der jetzt wieder berücksichtigt werden soll, hat Einfluss auf die Amplitude der transversalen Magnetisierung. Ihre Abnahme infolge der Diffusion der Moleküle soll durch die Größe  $A$  in (23) beschrieben werden, die als eine Funktion der Zeit angenommen wird. Setzt man (23) in (22) ein, so bekommt man für  $A(t)$  die Differentialgleichung

$$(24) \quad \frac{dA}{dt} = -D\gamma^2 G^2 (t - 2n\tau)^2 A(t) .$$

Um die Amplitude von  $M$  zu den Zeitpunkten der Echos, also bei

$$t = 2n\tau ; \quad n = 1, 2, ..$$

zu finden, wird (24) zunächst über seinen gesamten Gültigkeitsbereich

$$(2n - 1) \tau < t < (2n + 1) \tau$$

integriert. Man bekommt

$$A(\{2n + 1\} \tau) = A(\{2n - 1\} \tau) \exp\left(-\frac{2}{3} D \gamma^2 G^2 \tau^3\right) .$$

Hieraus lässt sich durch Rekursion die Beziehung

$$(25) \quad A(\{2n + 1\} \tau) = A(\tau) \exp\left(-\frac{2}{3} D \gamma^2 G^2 \tau^3 n\right)$$

ableiten. Sodann integriert man (24) über das Zeitintervall

$$2n\tau < t < (2n + 1)\tau$$

und erhält

$$A(2n\tau) = A(\{2n + 1\} \tau) \exp\left(+\frac{1}{3} D \gamma^2 G^2 \tau^3\right)$$

und unter Verwendung von (25)

$$(26) \quad \begin{aligned} A(2n\tau) &= \exp\left(\frac{1}{3} D \gamma^2 G^2 \tau^3\right) A(\tau) \exp\left(-\frac{2}{3} D \gamma^2 G^2 n \tau^3\right) \\ &= A(\tau) \exp\left(-\frac{1}{3} D \gamma^2 G^2 \tau^3 \{2n - 1\}\right) . \end{aligned}$$

Für  $n = 0$  folgt daraus

$$(27) \quad A(0) = A(\tau) \exp\left(+\frac{1}{3} D \gamma^2 G^2 \tau^3\right) .$$

Da  $A(0)$  gleich 1 gesetzt werden kann, ergibt sich aus (26) und (27) das gesuchte Ergebnis:

$$(28) \quad A(2n\tau) = \exp\left(-\frac{2}{3} D \gamma^2 G^2 \tau^3 n\right) .$$

Gleichung (28) sagt aus, dass die Echo-Amplitude infolge der Diffusion exponentiell mit der Ordnungszahl  $n$  des Echos abnimmt. Wenn man den Messzeitpunkt für ein Echo mit  $t^*$  bezeichnet, also  $t^* = 2n\tau$  setzt, ändert sich (28) ab in

$$A(t^*) = \exp\left(-\frac{1}{3}D\gamma^2 G^2 \tau^2 t^*\right) .$$

Die Magnetisierungsamplitude nimmt demnach exponentiell mit einer Zeitkonstanten

$$(29) \quad T_D := \frac{3}{D\gamma^2 G^2 \tau^2}$$

ab. Dazu kommt die bekannte Abnahme infolge von Relaxationsprozessen, die ebenfalls nach einem Exponentialgesetz jedoch mit der Zeitkonstanten  $T_2$  erfolgt. Gleichung (11) muss daher unter den in diesem Kapitel gemachten Annahmen die Form

$$(30) \quad M_Y(t) = M_0 \exp(-t/T_2) \exp(-t/T_D)$$

erhalten. Man erkennt an Gleichung (30), dass die Bestimmung der Relaxationszeit  $T_2$  nach der Carr-Purcell- oder Meiboom-Gill-Methode auch beim Vorhandensein von Diffusionsvorgängen möglich bleibt, wenn es gelingt,  $T_D$  groß gegen  $T_2$  zu machen. Da  $T_D$  gemäß (29) den im Prinzip frei wählbaren Parameter  $\tau$  enthält, ist diese Forderung in vielen Fällen zu erfüllen und damit eine Messung von  $T_2$  möglich.

Andererseits besteht nach Gleichung (28) auch die Möglichkeit, mit Hilfe der Spin-Echo-Methode die Diffusionskonstante  $D$  zu messen, wenn der Feldgradient  $G$  der verwendeten Apparatur bekannt ist. Man setze dazu in (28)  $n = 1$ , betrachte also nur das erste Echo. Für dieses gilt

$$(31) \quad A(2\tau) = \exp\left(-\frac{2}{3}D\gamma^2 G^2 \tau^3\right) .$$

Man variiert nun  $\tau$ , misst also die Amplitude des 1. Echos in Abhängigkeit vom Abstand  $\tau$  zwischen  $90^\circ$ - und  $180^\circ$ -Puls. Für die Zeitabhängigkeit der Magnetisierung erhält man dann aus (11) und (31) ( $t = 2\tau$  gesetzt)

$$(32) \quad M_Y(t) = M_0 \exp(-2\tau/T_2) \exp(-D\gamma^2 G^2 2\tau^3/3) .$$

Das Verfahren funktioniert, solange

$$T_2^3 \gg \frac{3}{2D\gamma^2 G^2}$$

ist; denn dann ist die Zeitabhängigkeit von  $M_Y$  im wesentlichen durch den Diffusionsterm bestimmt. Um  $D$  zu erhalten, trägt man zweckmäßigerweise  $\ln(M_Y(t)/M_0)$  gegen  $\tau^3$  auf.

## 5. Experimentelle Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_1$

Erheblich unproblematischer als die  $T_2$ -Bestimmung ist die Messung der longitudinalen Relaxationszeit  $T_1$ . Auch hier arbeitet man mit der Pulsmethode. Die Pulssequenz beginnt jedoch mit einem  $180^\circ$ -Puls, der die Probenmagnetisierung aus ihrer Gleichgewichtslage (parallel zu  $B_0 \vec{z}_e$ ) in die entgegengesetzte Richtung dreht. Eine Magnetisierungskomponente in der  $\vec{x}-\vec{y}$ -Ebene existiert dann nicht. Nach einer Zeit  $\tau$ , in der die Magnetisierung infolge der Relaxation wieder ein Stück in Richtung ihrer Gleichge-



wichtslage zurückgewandert ist, dreht ein  $90^\circ$ -Puls die zu diesem Zeitpunkt noch vorhandene z-Komponente der Magnetisierung in die  $\bar{x}$ - $\bar{y}$ -Ebene. Dort induziert sie in die in  $\bar{y}$ -Richtung liegende Messspule durch ihre Präzessionsbewegung eine Induktionsspannung, die proportional zu  $M_y(\tau)$  ist. Die Integration der Blochschen Gleichung (5) liefert mit den hier vorliegenden Anfangsbedingungen  $M_x(0) = M_y(0) = 0$  und  $M_z(0) = -M_0$  folgende Zeitabhängigkeit der Magnetisierung

$$(33) \quad M_z(\tau) = M_0 (1 - 2 \exp\{-\tau/T_1\}) .$$

Der Verlauf der durch (33) beschriebenen Funktion ist in Abb.9 wiedergegeben. Zur Messung von  $T_1$  wird man daher den Zeitabstand  $\tau$  zwischen  $180^\circ$ - und  $90^\circ$ -Puls systematisch verändern und das zu  $M_z(\tau)$  proportionale Signal messen.

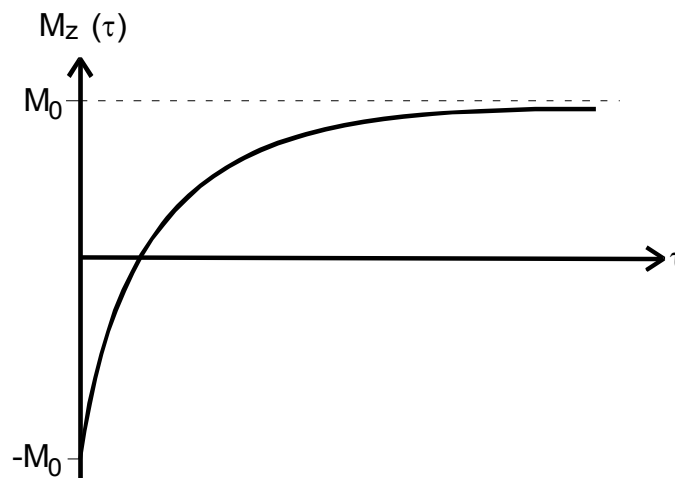


Abb.9: Idealisierte Darstellung der z-Komponente der Magnetisierung in Abhängigkeit vom Zeitabstand  $\tau$  zwischen dem  $180^\circ$ - und dem  $90^\circ$ -Puls bei der  $T_1$ -Messung

Bei nicht ideal justiertem Experiment stimmen der Betrag der Anfangsmagnetisierung  $M_z(\tau \rightarrow 0)$  und der Endmagnetisierung  $M_z(\tau \rightarrow \infty)$  nicht überein. Daher ist es ratsam,  $T_1$  aus einer Auftragung von  $[M_z(\tau) - M_z(\tau \rightarrow \infty)] / [M_z(\tau \rightarrow 0) - M_z(\tau \rightarrow \infty)]$  gegen  $\log_{10} \tau$  zu entnehmen.

## 6. Anwesenheit von paramagnetischen Ionen

Die Relaxationszeiten von Flüssigkeiten sind oft in der Größenordnung von mehreren Sekunden und bisweilen erheblich länger. So besitzt reines Wasser bei Zimmertemperatur Protonen-Relaxationszeiten ( $T_1 \approx T_2$ ) in der Größenordnung von ca. 3 bis 4 s. Die Anwesenheit paramagnetischer Ionen (z.B. von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen) kann die  $^1\text{H}$ -Relaxationszeiten dramatisch verkürzen. Das liegt am großen magnetischen Dipolmoment der paramagnetischen Ionen, welches wiederum von deren ungepaarten Elektronen herrührt. Die magnetischen Momente erzeugen starke, fluktuierende Magnetfelder am Ort der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle, welche Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus bewirken und so die Relaxation beschleunigen. In der  $\text{Cu}^{2+}$  Hydratsphäre beträgt die Aufenthaltszeit der Wassermoleküle bei Zimmertemperatur ca. 5 ps. Durch schnellen Austausch können während der Messzeit daher selbst bei kleinen

Ionenkonzentrationen viele Wassermoleküle in die Nähe eines Ions kommen. Je mehr  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen also in der Probe vorhanden sind, desto kürzer können deren Relaxationszeiten werden.<sup>1</sup>

## 7. Hinweise zur Signal-Detektion

Die vom Generator erzeugte HF-Leistung gelangt über einen kontinuierlich einstellbaren Phasenschieber in den ersten Eingang eines Mischers. Auf seinen zweiten gibt man die Signalspannung von der Probenspule, nachdem sie verstärkt wurde. An seinem Ausgang erscheinen eine Spannung, die proportional zum Spin-Echosignal und zum Kosinus des Phasenwinkels zwischen Referenz- und Probenspannung ist, und eine hochfrequente Komponente mit der Frequenz von rund  $2\omega_L$ . Der hochfrequente Spannungsanteil wird am Ausgang des Mischers durch einen RC-Tiefpass kurzgeschlossen, sodass nur die gewünschte Signalspannung bis zum Eingang des Detektors (oft ein Speicher-Oszillograph) gelangt.

Um die empfindlichen Empfangsverstärker nicht mit den hohen  $90^\circ$ - und  $180^\circ$ -Pulsen zu übersteuern, schaltet man parallel zu ihrem Eingang im Abstand von  $\frac{3}{4}\lambda + n\frac{\lambda}{2}$  vom Sendeverstärker eine Diodenbrücke, die als Kurzschluss für die Pulse wirkt, jedoch am Ort der Probenspule die volle Amplitude zulässt. Die niedrigen Signalspannungen werden dagegen von der Diodenbrücke nicht beeinflusst, da sie erst ab ca. 0,6 V eine merkliche Leitfähigkeit besitzt. Zwischen Sendeverstärker und Probenspule findet man ebenfalls eine, hier jedoch in Längsrichtung geschaltete Diodenbrücke. Ihre Aufgabe ist es, die vom Sendeverstärker produzierte Rauschspannung nicht auf den Eingang der Empfangsverstärker gelangen zu lassen. Das ist möglich, solange die Rauschspannung merklich unter 0,6 V bleibt. Die mehrere Volt hohen  $90^\circ$ - und  $180^\circ$ -Pulse werden von der Diodenbrücke nur wenig abgeschwächt.

---

<sup>1</sup> L. Kjær, C. Thomsen, O. Henriksen, P. Ring, M. Stubgaard & E. J. Pedersen (1987) Evaluation of Relaxation Time Measurements by Magnetic Resonance Imaging, *Acta Radiologica*, 28:3, 345-351 <https://doi.org/10.3109/02841858709177361>