

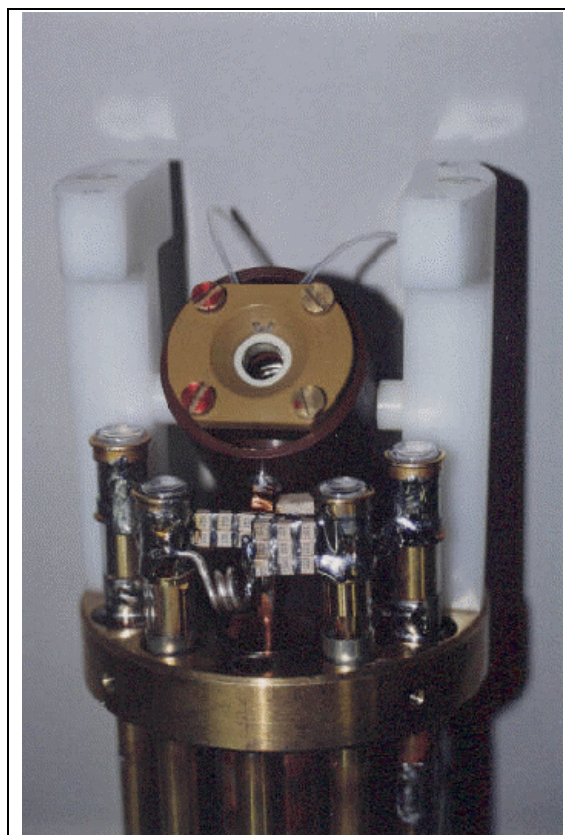
4.3 Linienverschmälerung im Festkörper

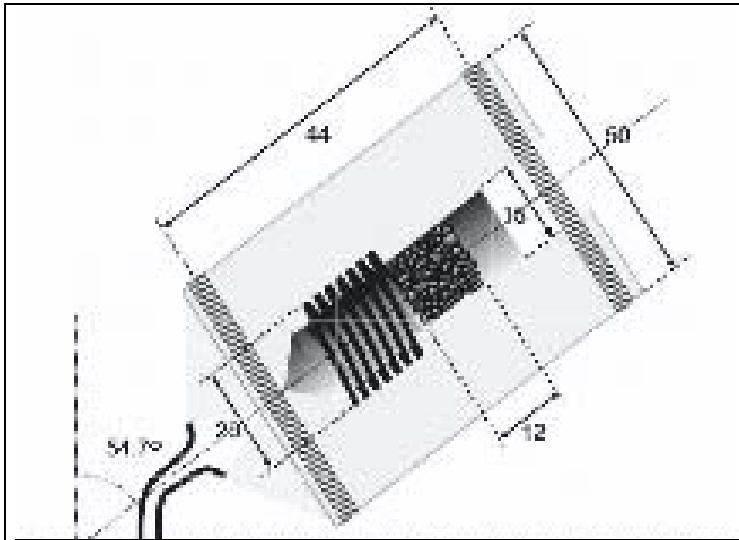
Viele Anwendungen der Flüssigkeits-NMR beruhen darauf, dass Spektren mit hochaufgelösten Resonanzlinien vorliegen, die eine Strukturbestimmung oder eine Untersuchung des chemischen Austausches erlauben. Kühlt man eine Flüssigkeit jedoch ab, so werden die Linien schließlich so breit, dass sie überlappen und es ergibt sich dann häufig eine sehr breite relativ unstrukturierte Linie. In der Festkörper-NMR ist es daher häufig ein Ziel, sozusagen künstlich eine "Bewegungsverschmälerung" zu erreichen und damit aufgelöste Festkörperspektren. Konzeptionell am einfachsten geht dies, indem man die Probe schnell im Magnetfeld bewegt. Dies kann man auch so betrachten, dass man den Hamiltonoperator manipuliert, unter dem sich die Magnetisierung in der Probe entwickelt. Da der Hamiltonoperator neben dem Ortsanteil auch einen Spinanteil besitzt, kann man zur Linienverschmälerung nicht nur Rotationen im Ortsraum einsetzen, sondern auch solche im Spinraum. Letztere kann man durch die Einstrahlung einer Vielzahl von RF-Pulsen erreichen.

4.3.1 Rotation am magischen Winkel (MAS)

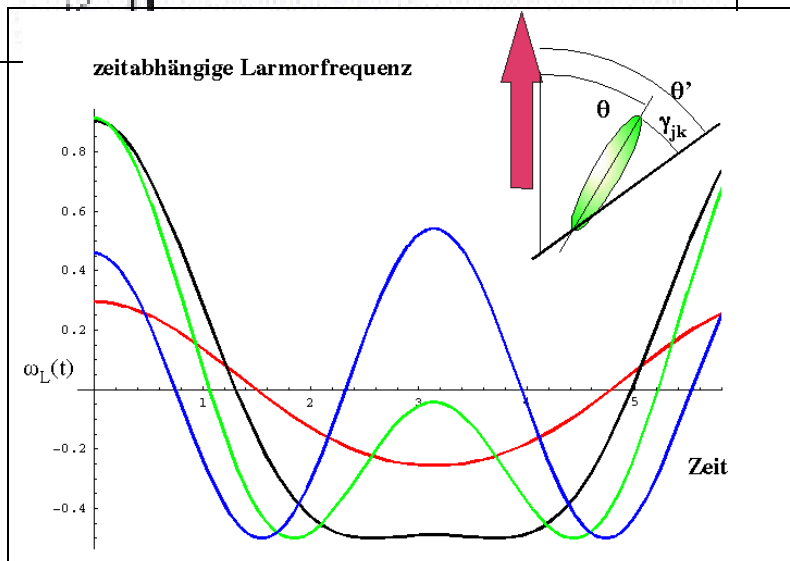
In nichtkristallinen oder polykristallinen Proben liegen unterschiedliche Orientierungen der Moleküle und Kristallite vor. Da prinzipiell alle Wechselwirkungen der magnetischen Resonanz orientierungsabhängig sind führt dies dazu, dass die entsprechenden NMR Spektren inhomogen verbreiterte Pulverlinien enthalten. Sie sind deshalb zum einen wenig empfindlich, zum andern sind sie schwer zu interpretieren. Es ist deshalb von großer Wichtigkeit, Techniken zu verwenden, welche diese inhomogene Verbreiterung eliminieren.

Die wichtigste Methode dafür ist die magisch Winkel Rotation (MAS; Magic Angle Spinning). Sie basiert darauf, dass sich bei einer Rotation (molekulare oder Probenrotation) um eine Achse die Anisotropie der Wechselwirkungen ausmittelt. Im Bild ist ein MAS Probenkopf dargestellt; das Magnetfeld zeigt senkrecht nach oben, während die Rotationsachse schräg nach oben zeigt.





Das Prinzip einer MAS Turbine ist in der Figur schematisch dargestellt. Ein Gas wird unter Druck in den Stator eingeblasen und so auf den Rotor gerichtet, dass es einerseits die Rotation antreibt, andererseits den Rotor in einer stabilen Lage hält. Die RF Spule ist um den Rotor gewickelt und damit ebenfalls im magischen Winkel zum statischen Feld orientiert. Rotationsgeschwindigkeiten liegen im Bereich von einigen kHz bis zu maximal 50 kHz.



Die Rotation führt dazu, dass der Winkel θ zwischen der Hauptachse des Tensors und der Magnetfeldrichtung zeitabhängig wird. In der Figur ist die Larmorfrequenz von vier Spins als Funktion der Zeit dargestellt. Die Spins unterscheiden sich durch die Orientierung ihres Tensors gegenüber der Rotationsachse. Je nach dem Winkel γ_{jk} zwischen der Tensor-Hauptachse und der Rotationsachse variiert die Larmorfrequenz unterschiedlich stark. Für diese vereinfachte Darstellung wurde angenommen, dass alle Hauptachsen bei $t = 0$ in der

Bildebene liegen; in einer dreidimensionalen Probe ist dies nicht der Fall und die einzelnen Kristallite zeigen unterschiedliche Phasen.

Offenbar ist diese Probenrotation uniaxial, so dass sich die Kopplung wie z.B. in Kapitel 4.1.4 beschrieben transformiert: $\langle \delta \rangle = \delta \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta' - 1)$. Die zeitlich gemittelte Larmorfrequenz, d.h. die Wechselwirkungsstärke eines Tensors zweiter Stufe wird daher statt mit dem Faktor $(3 \cos^2 \theta - 1)$ mit dem Faktor

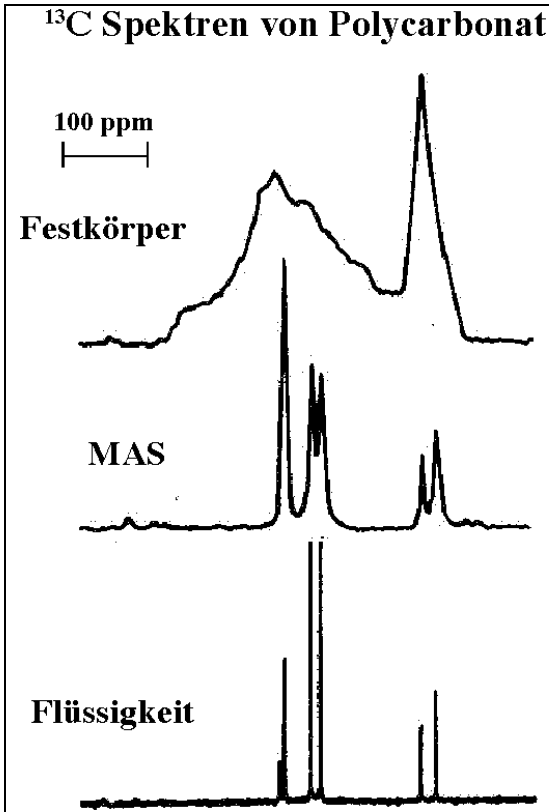
$$\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = (3 \cos^2 \theta' - 1) (3 \cos^2 \gamma_{jk} - 1) / 2$$

gewichtet. Hier stellt θ den Winkel zwischen der Tensor-Hauptachse und dem Magnetfeld dar, γ_{jk} den Winkel zwischen der Tensor-Hauptachse und der Rotationsachse und θ' den Winkel zwischen der Rotationsachse und der Richtung des Magnetfeldes. Somit ist es möglich, die zeitlich gemittelte Wechselwirkungsstärke für alle Orientierungen γ_{jk} auf Null zu skalieren, wenn man die Rotationsachse auf den Winkel

$$\theta_m = \cos^{-1} \frac{1}{\sqrt{3}} \approx 54.7^\circ$$

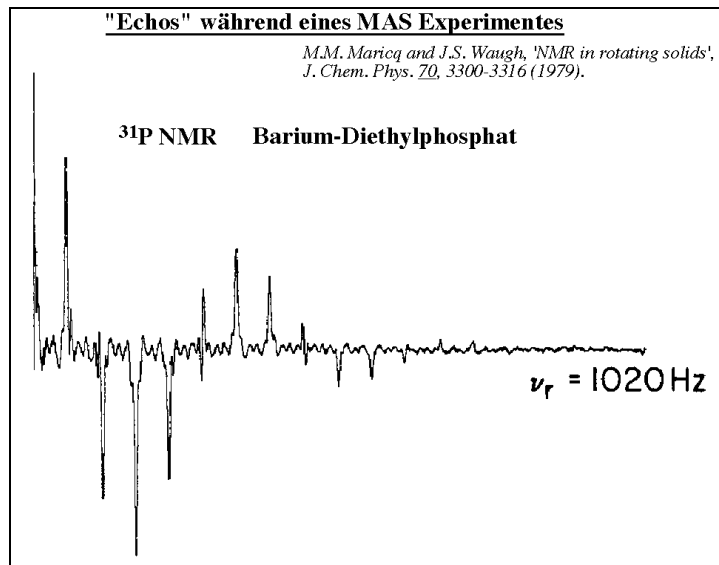
einstellt. Dieser Winkel wird als magischer Winkel bezeichnet. In der obigen Figur wurde die Rotationsachse auf den magischen Winkel gelegt; wie man erkennen kann, ist hier die mittlere Larmorfrequenz für alle Spins identisch.

Auf diese Weise kann insbesondere die Anisotropie der chemischen Verschiebung ausgemittelt werden. Da die mittlere Frequenz für alle Spins identisch wird, erhält man für genügend hohe Rotationsfrequenzen schmale Linien, d.h. hoch aufgelöste Spektren, welche praktisch einem Flüssigkeitsspektrum entsprechen.



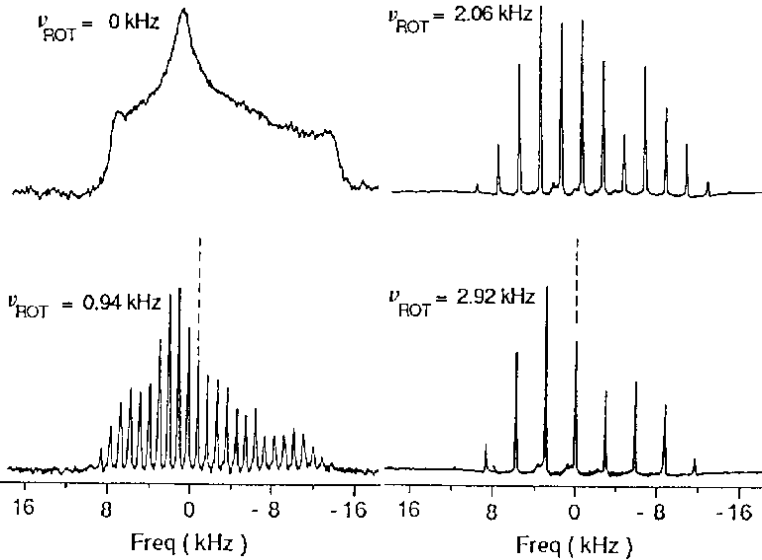
Man erhält deshalb einen FID der aus einer Reihe von Echos besteht, wobei die Envelope die gleiche Zerfallszeit besitzt wie der isotrope FID. Die Modulation der Echos mit einer Frequenz von 150 Hz zeigt dass die RF Frequenz um diesen Betrag von der Mitte der Linie entfernt ist. Die Rotationsfrequenz von 1 kHz war damals recht hoch; heute kommt man bis auf 50 kHz.

Im Zeitbereich zerfällt der FID auf kurzen Zeiten wie bei einem statischen Experiment. Nach einer vollen Umdrehung kompensiert sich jedoch der Zerfall aufgrund der Orientierungsanisotropie, da zu diesem Zeitpunkt die mittlere Frequenz (und damit die akkumulierte Phase) für alle Orientierungen identisch ist.



³¹P MAS Seitenbänder

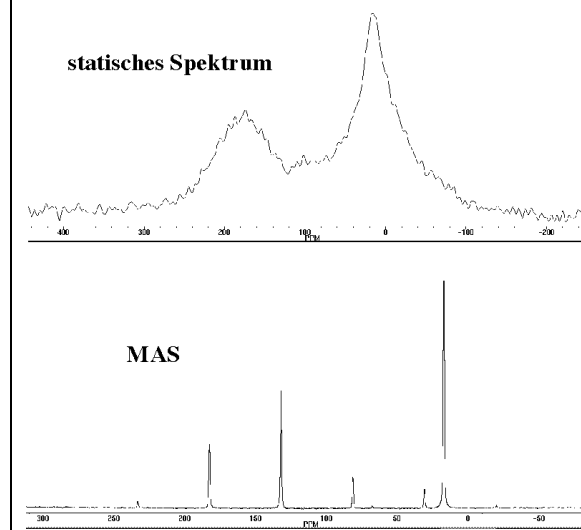
J. Herzfeld, A. Roufosse, R.A. Haberkorn, R.G. Griffin, and M.J. Glimcher, Philosoph. Trans. Roy. Soc. London Ser. B 282, 459 (1980).



Die Technik ist besonders dann nützlich wenn eine große Zahl von Linien im Spektrum vorhanden ist, welche in einem statischen Spektrum so stark überlappen dass sie nicht getrennt werden können. In diesem Beispiel erhöht die bessere Auflösung des MAS Spektrums in Kombination mit der höheren Empfindlichkeit gegenüber dem statischen Spektrum die Nützlichkeit um Größenordnungen.

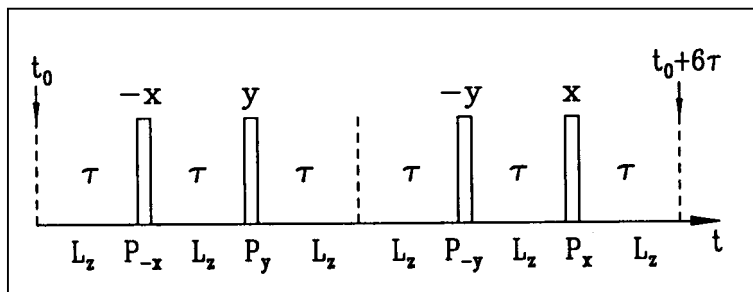
Die wiederkehrenden Echos entsprechen einer Modulation des FID's, welche sich auch im Spektrum niederschlagen muss. Man erhält deshalb im Spektrum nicht eine einzelne Resonanzlinie, sondern so genannte Seitenbänder, deren Abstand von der Zentrallinie dem Mehrfachen der Rotationsfrequenz entspricht. Die Einhüllende der Seitenbänder ist in erster Näherung durch das Pulverspektrum gegeben. Um die Spektren zu vereinfachen wählt man heute gerne sehr hohe Rotationsfrequenzen, so dass praktisch keine Seitenbanden mehr entstehen. Gleichzeitig wird dadurch auch die Linienbreite geringer.

Effekt von MAS



4.3.2 Multipulsexperimente (WAHUHA)

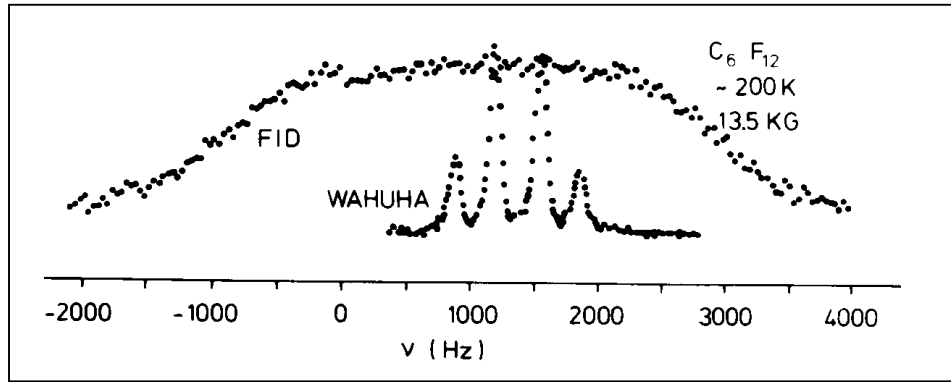
Den Hamiltonoperator der dipolaren Wechselwirkung kann man offenbar durch Rotation im Ortsraum manipulieren (MAS) und so effektiv zu Null mitteln. Den Spinanteil des Hamiltonoperators kann man dementsprechend durch Drehungen im Spinraum also durch eine Folge von HF-Pulsen manipulieren. Sehr effektiv ist der von Waugh, Huber und Haeberlen (WAHUHA) verwendete symmetrische Zyklus, der im Grunde aus zwei Puls-paaren besteht, die jeweils an die Fest-



körperechosequenz erinnern. Eine näherungsweise Ausmittlung der dipolaren Wechselwirkung kann man erreichen, indem man eine Vielzahl dieser Zyklen ausführt und das Signal jeweils in den durch die Pfeile angedeuteten "Fenstern" bei $n \cdot 6\tau$ aufnimmt.

Durch Fouriertransformation des so stroboskopisch detektierten Signals kann man Spektren erhalten, die deutlich schmaler sind als FID-Spektren.

Um zu verstehen wie das funktioniert, betrachten wir den Propagator für einen Zyklus

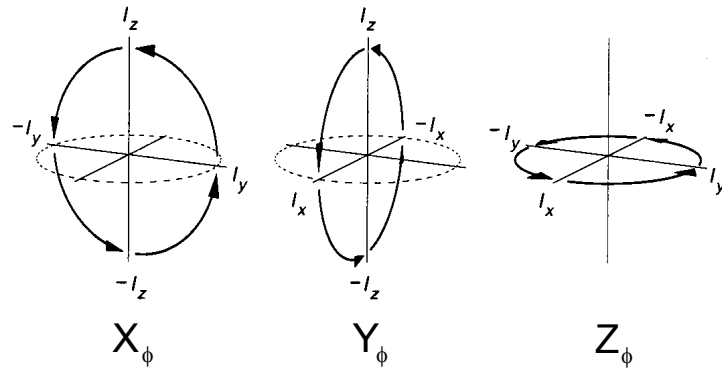


$$\hat{\rho}(t_0 + 6\tau) = \hat{U}(6\tau)\hat{\rho}(t_0)\hat{U}^{-1}(6\tau)$$

Hier schreiben wir den Propagator während der Periode τ als Produkt der Pulspropagatoren und denen der relevanten Wechselwirkung,

$\hat{L}_z = \exp(-i \hat{H}_z \tau)$. Hier betrachten wir z.B. den Spinanteil der dipolaren Wechselwirkung $\hat{H}_z = \omega_D (3\hat{I}_z^a\hat{I}_z^b - \hat{I}^a\hat{I}^b)$ oder den der chemischen Verschiebung. Analog können wir \hat{H}_x und \hat{H}_y bzw. \hat{L}_x

und \hat{L}_y definieren. Wir wollen annehmen, dass alle Pulse eine (linkshändige) Rotation um 90° bewirken. Den Propagator schreiben wir wie gewohnt von rechts nach links auf



$$\hat{U}(6\tau) = \hat{L}_z \hat{P}_x \hat{L}_z \quad \hat{P}_{-y} \hat{L}_z \hat{L}_z \quad \hat{P}_y \hat{L}_z \quad \hat{P}_{-x} \hat{L}_z$$

Jetzt schieben wir Einheitsoperatoren, d.h. $\hat{P}_x^{-1}\hat{P}_x$ und $\hat{P}_y^{-1}\hat{P}_y$, ein

$$\hat{U}(6\tau) = \hat{L}_z \hat{P}_x \hat{L}_z \hat{P}_x^{-1}\hat{P}_x \hat{P}_{-y} \hat{L}_z \hat{L}_z \hat{P}_{-y}^{-1}\hat{P}_{-y} \hat{P}_y \hat{L}_z \hat{P}_y^{-1}\hat{P}_y \hat{P}_{-x} \hat{L}_z \hat{P}_{-x}^{-1}\hat{P}_{-x},$$

so dass jeweils der durch die Klammern angedeutete Propagatorsandwich entsteht.

$$\hat{U}(6\tau) = \hat{L}_z (\hat{P}_x \hat{L}_z \hat{P}_x^{-1}) \hat{P}_x (\hat{P}_{-y} \hat{L}_z \hat{L}_z \hat{P}_{-y}^{-1}) \hat{P}_{-y} (\hat{P}_y \hat{L}_z \hat{P}_y^{-1}) \hat{P}_y (\hat{P}_{-x} \hat{L}_z \hat{P}_{-x}^{-1}) \hat{P}_{-x}$$

Die in Kapitel 4.2 bereits verwendeten Relationen (vgl. obige Abbildung) liefern

$$\hat{U}(6\tau) = \hat{L}_z \quad \hat{L}_y \quad \hat{P}_x \quad \hat{L}_x \hat{L}_x \quad \hat{P}_{-y} \quad \hat{L}_{-x} \quad \hat{P}_y \quad \hat{L}_{-y} \quad \hat{P}_{-x}$$

Wenn wir die erste mit der letzten dieser Gleichungen vergleichen, dann stellen wir fest, dass die Pulspropagatoren jeweils an den L's vorbei nach rechts geschoben wurden. Beim Drüberschieben wurden die L's dabei entsprechend linkshändig rotiert.

Um die Wirkung dieser Prozedur besser zu erkennen, schreiben wir noch einige weitere Schritte auf:

$$\hat{U}(6\tau) = \hat{L}_z \hat{L}_y \hat{L}_x \hat{L}_x \hat{P}_x \hat{L}_z \hat{P}_{-y} \hat{L}_{-y} \hat{P}_y \hat{P}_{-x}$$

$$\hat{U}(6\tau) = \hat{L}_z \hat{L}_y \hat{L}_x \hat{L}_x \hat{L}_y \hat{P}_x \hat{L}_{-y} \hat{P}_{-y} \hat{P}_y \hat{P}_{-x}$$

$$\hat{U}(6\tau) = \hat{L}_z \hat{L}_y \hat{L}_x \hat{L}_x \hat{L}_y \hat{L}_z \hat{P}_x \hat{P}_{-y} \hat{P}_y \hat{P}_{-x}$$

Die letzte Gleichung zeigt, dass damit eine völlige Trennung der Wechselwirkungsanteile von den Pulspropagatoren erreicht werden kann. Die Gesamtwirkung der Pulse ist wegen $\hat{U}_{\text{Pulse}} = \hat{P}_x \hat{P}_{-y} \hat{P}_y \hat{P}_{-x} = \hat{1}$ nicht mehr sichtbar. Sequenzen für die $\hat{U}_{\text{Pulse}} = \pm \hat{1}$ gilt, werden zyklisch genannt. Somit ist

$$\begin{aligned} \hat{U}(6\tau) &= \hat{L}_z \hat{L}_y \hat{L}_x \hat{L}_x \hat{L}_y \hat{L}_z \\ &= \exp(-i \hat{H}_z \tau) \exp(-i \hat{H}_y \tau) \exp(-i \hat{H}_x \tau) \exp(-i \hat{H}_x \tau) \exp(-i \hat{H}_y \tau) \exp(-i \hat{H}_z \tau) \end{aligned}$$

Diesen noch exakten Ausdruck können wir für kurze Pulsabstände τ entwickeln

$$\hat{U}(6\tau) \approx \hat{1} - i (\hat{H}_z + \hat{H}_y + \hat{H}_x + \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z) \tau + \dots$$

$$\hat{U}(6\tau) \approx \exp(-i \overline{\hat{H}} 6\tau)$$

In der letzten Gleichung haben wir einen (zeit-) gemittelten Hamiltonoperator (average Hamiltonian) definiert. Dieser verschwindet unter den getroffenen Annahmen (kurzes τ) für die dipolare Wechselwirkung, denn

$$\overline{\hat{H}}_D = \frac{1}{6} (\hat{H}_z + \hat{H}_y + \hat{H}_x + \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z) = \frac{1}{3} (\hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z) = 0$$

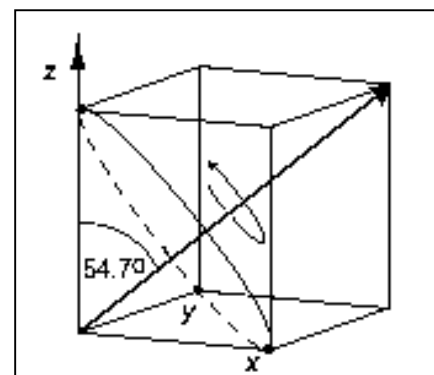
Der letzte Ausdruck ist eine Konsequenz der in Kapitel 4.1 benutzten Magischen Null.

In der Herleitung hatten wir erst am Ende von der Form des Hamiltonoperators Gebrauch gemacht. Dort hätten wir ebenso gut die chemische Verschiebung mit $\hat{L}_z = \exp(-i \omega_{CS} \hat{I}_z \tau)$ betrachten können. Der gemittelte Hamiltonoperator ist dann

$$\overline{\hat{H}}_{CS} = \frac{1}{3} \omega_{CS} (\hat{I}_x + \hat{I}_y + \hat{I}_z) =: \omega_{CS, \text{eff}} \hat{I}_{\text{eff}}$$

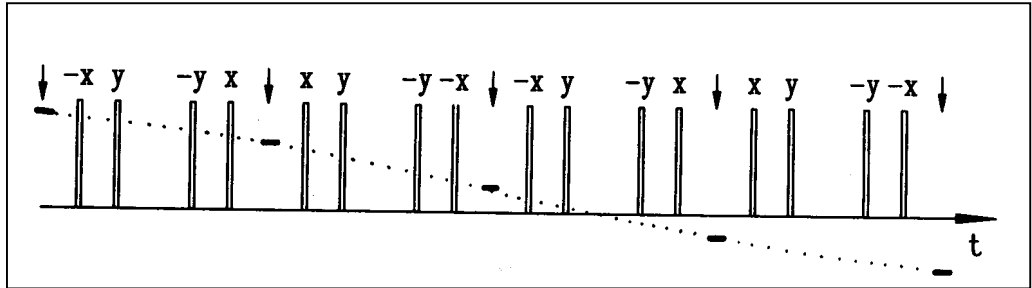
mit $\omega_{CS, \text{eff}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \omega_{CS}$ und $\hat{I}_{\text{eff}} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\hat{I}_x + \hat{I}_y + \hat{I}_z)$

Ein Resonanz-Offset entwickelt sich daher unter dieser Pulsfolge mit einer um $1/\sqrt{3}$ kleineren chemischen Verschiebung um ein effektives Feld, dessen Orientierung durch \hat{I}_{eff} festgelegt ist. Damit rücken mit der WAHUA Sequenz aufgenommene Spektrallinien um diesen Skalierungsfaktor näher zusammen.



Der Faktor $1/\sqrt{3}$, der bei der Definition von \hat{I}_{eff} auftaucht, dient nur der Normierung. Wichtig ist, dass dieser Hamiltonoperator einer Präzessionsbewegung um eine Achse entspricht, die den magischen Winkel mit derjenigen einschließt, die durch \hat{I}_z vorgegeben ist. Dies rechtfertigt es von "MAS im Spinraum" oder von "coherent averaging" zu sprechen.

Der WAHUHA-Zyklus (oder WHH-4) mittelt die dipolare Wechselwirkung nur in 1. Ordnung aus. Mit Hilfe der komplexerer Pulsfolgen, z. B. mit der

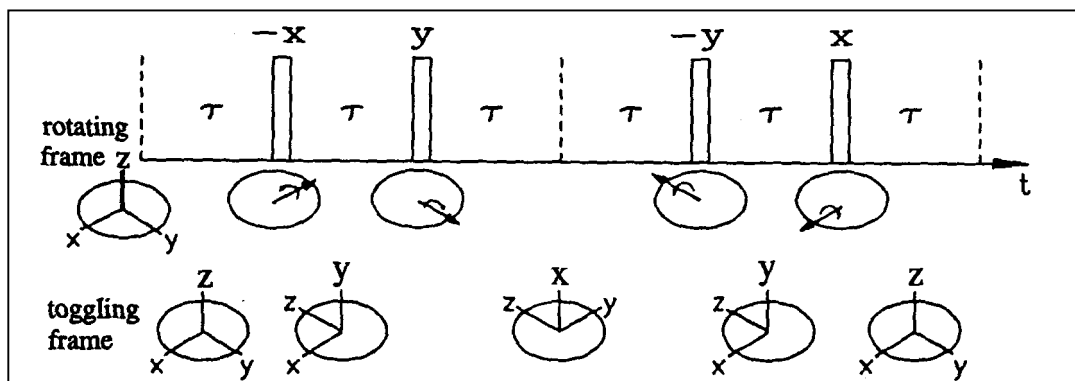


hier (zwei Mal) gezeigten von Mansfield, Rhim, Elleman und Vaughan (MREV-8), kann man auch noch Effekte höherer Ordnung eliminieren. Die dazu gehörende Rechnung wird üblicherweise im Rahmen der Average Hamiltonian Theory durchgeführt, auf die wir hier aber nicht eingehen (Haeberlen, High-Resolution NMR of Solids, Adv. Magn. Reson. Suppl. 1 (1976)).

Weiter unten werden wir mit dem Magischen Echo eine Möglichkeit kennen lernen, die es erlaubt, durch Zeitumkehr die Dipolwechselwirkung komplett zu eliminieren.

4.3.3 Kippende und doppelt rotierende Koordinatensysteme

Betrachtet man die Vorgehensweise bei der Behandlung der WAHUHA-Sequenz nochmals, dann sieht man, dass die zwischen den Pulsen wirksame Wechselwirkung \hat{L}_z durch Einschieben der $\hat{P}^{-1}\hat{P}$ um jeweils 90° gekippt wurden. Man kann diese Prozedur daher so betrachten, als wären die Pulse nicht dazu verwendet worden die Magnetisierung zu drehen, sondern vielmehr die Hamiltonoperatoren. Dies entspricht dem Übergang in die so genannte Wechselwirkungsdarstellung. Das Koordinatensystem das sich mit den Operatoren dreht, nennt man kippendes System (toggling frame). Es bietet eine bequeme Möglichkeit, sich den zeitlich gemittelten Hamiltonoperator von Multipulsfolgen relativ anschaulich klar zu machen.



Vom kippenden System (T) aus betrachtet, ergibt sich der mittlere Hamiltonoperator zu

$$\overline{\hat{H}}_T = \frac{1}{6}(\hat{H}_z + \hat{H}_y + \hat{H}_x + \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z).$$

in Übereinstimmung mit den zuvor durchgeführten Überlegungen.

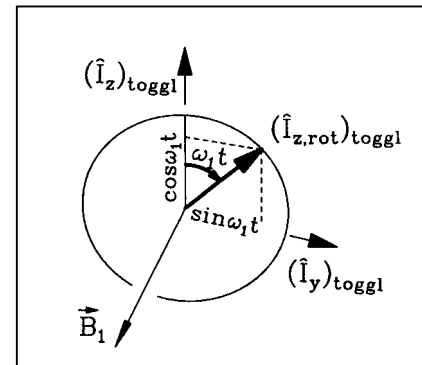
Ein Operator $\hat{I}_{z,rot}$, an dem wir explizit kenntlich machen, dass wir uns zunächst im rotierenden Koordinatensystem befinden, wird also durch einen x-Puls der Länge t_p um einen Winkel $\phi = \omega_1 t_p = -\gamma B_1 t_p$ gekippt. Vom "togglng frame" aus betrachtet, stellt sich der Operator so dar:

$$(\hat{I}_{z,rot})_T = \hat{I}_{z,rot} \cos\phi + \hat{I}_{y,rot} \sin\phi$$

Man kann das Verfahren auch benutzen, um den mittleren Hamiltonoperator unter der Wirkung einer *kontinuierlichen* Hochfrequenzstrahlung zu bestimmen. In diesem Fall kippt das "togglng frame" ständig weiter. Innerhalb des mit der Larmorfrequenz rotierenden Systems, kommt es also zu einer zusätzlichen Rotation mit einer Frequenz $\omega = -\gamma B_1$. Eine Zeit t_p nach Beginn der Hochfrequenzstrahlung ist der gemittelte Hamiltonoperator

$$(\overline{\hat{I}_{z,rot}})_T = \frac{1}{\gamma B_1 t_p} \int_0^{\gamma B_1 t_p} d(\omega t) (\hat{I}_{z,rot} \cos \omega t + \hat{I}_{y,rot} \sin \omega t).$$

Dieser gemittelte Operator verschwindet für ganze Perioden, d.h. wenn $\gamma B_1 t_p = 2\pi n$ ist. In Anwesenheit der praktisch unvermeidlichen Inhomogenität von B_1 geht der Operator auch für lange Einstrahldauern $t_p = 2\pi / (\gamma B_1)$ gegen Null. Diesen Sachverhalt kann man beispielsweise für die heteronukleare Entkopplung ausnutzen oder auch für das so genannte Spin Lock.

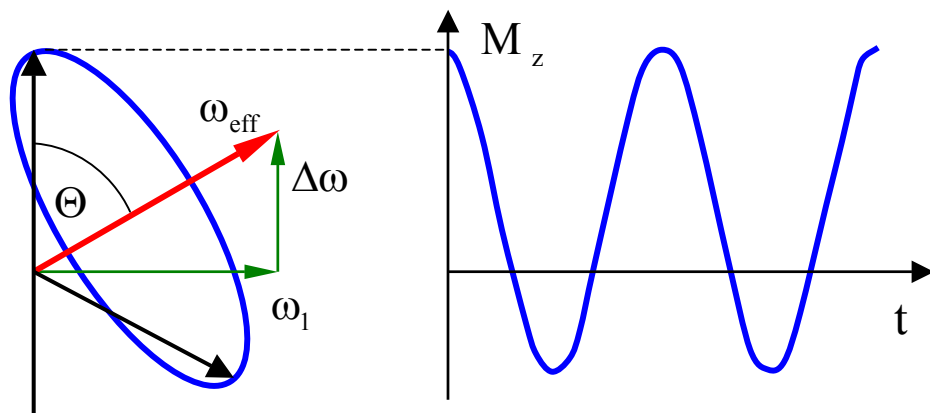


4.3.4 Spin-Lock und Magisches Echo

Den Fall der permanenten Einstrahlung eines Hochfrequenzfeldes haben wir bereits in Kapitel 2.5.5 betrachtet. Dieses Hochfrequenzfeld führt im rotierenden Koordinatensystem, je nach Resonanzoffset $\Delta\omega$ zu einem effektiven Feld,

das den Winkel $\Theta = \tan^{-1}(\omega_1/\Delta\omega)$ mit der Achse des äußeren Magnetfeldes einschließt. Die Stärke des effektiven Feldes ist durch

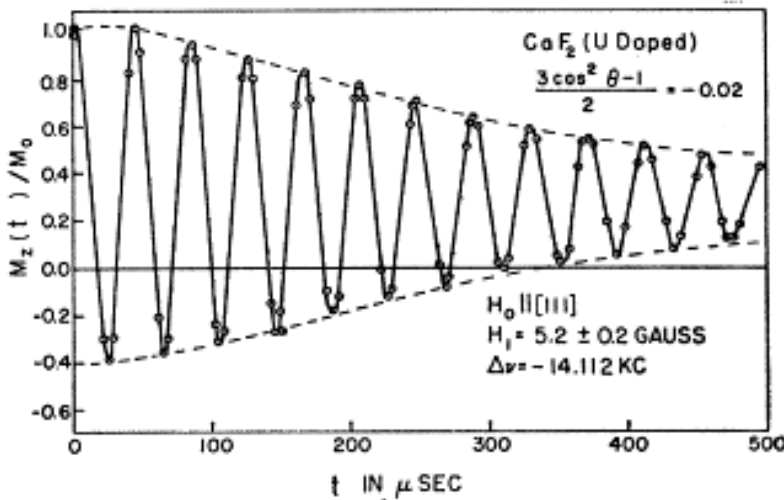
$$\omega_{eff} = (\Delta\omega^2 + \omega_1^2)^{1/2}$$



gegeben. Durch eine geeignete Kombination von $\Delta\omega$ und ω_1 kann man erreichen, dass

$$\Theta_m = \cos^{-1} \frac{1}{\sqrt{3}}$$

ist, die Magnetisierung also um die "magische" Achse präzediert.. Lee und Goldberg (Phys. Rev. **140**, A1261-A1271 (1965)) haben gezeigt, dass dies zu einer Verschmälerung von dipolar verbreiterten Linien führen kann. Analog zu MAS ist allerdings Voraussetzung, dass die Rotationsfrequenz, hier also ω_{eff} , deutlich größer ist als die Stärke der Wechselwirkung die ausgemittelt werden soll. In der Abbildung sieht man die experimentellen Resultate, die an einer Probe erhalten wurden, deren transversale Magnetisierung ohne Einstrahlung einer Hochfrequenz innerhalb von weniger als 100 μs dephasiert ist.



Ist der Winkel Θ deutlich von 54.7° verschieden, dann ist die Unterdrückung des transversalen Zerfalls bei weitem nicht so stark ausgeprägt. Die Effektivität dieses Experimentes skaliert mit $P_2(\cos\Theta)$. Die Ursache dafür ist, dass der Säkularanteil der dipolaren (und übrigens auch der quadrupolaren) Wechselwirkung, als Tensoroperatoren vom Rang 2, sich ebenfalls mit dem 2. Legendrepolynom transformieren.

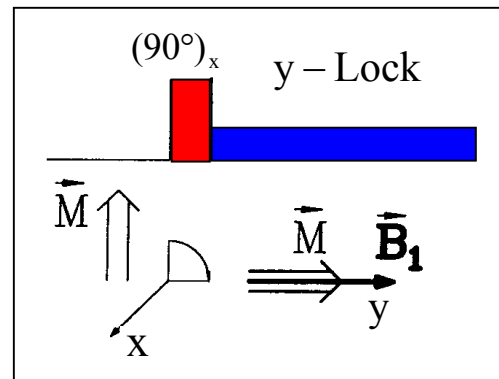
Dies gilt nur, falls die Quantisierungsachse durch das effektive Feld festgelegt wird, das RF-Feld also entsprechend stark ist..

In diesem Fall schreibt sich der Säkularanteil der Dipolwechselwirkung im doppelt rotierenden Koordinatensystem als

$$(\hat{H}_{z,\text{rot}}^{(1)})_T = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \Theta - 1) \hat{H}_{z,\text{rot}}^{(1)} = P_2(\cos\Theta) \hat{H}_{z,\text{rot}}^{(1)}$$

Strahlt man resonant (d.h. mit $\Delta\omega = 0$) und kontinuierlich in y-Richtung ein, dann ist $\Theta = 90^\circ$ und das effektive Feld zeigt ebenfalls in y-Richtung. Mit $P_2(\cos 90^\circ) = -1/2$ kann man den effektiven Hamiltonoperator als $-1/2 \hat{H}_{y,\text{rot}}^{(1)}$ schreiben.

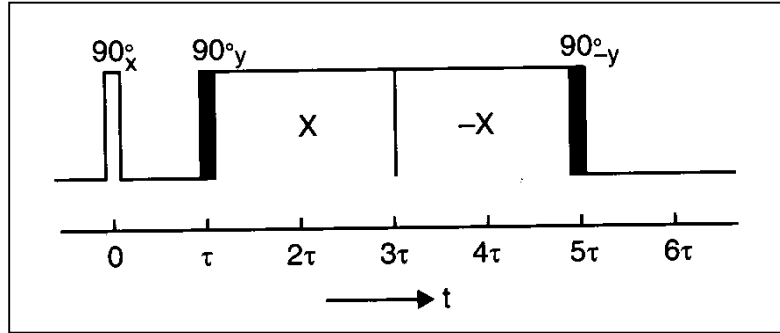
Man kann damit eine kontinuierliche HF-Einstrahlung benutzen, um eine dipolare Dephasierung einer zuvor in der y-Richtung erzeugten Magnetisierung M zu verhindern. Das liegt offenbar nicht daran, dass die dipolare Wechselwirkung etwa verschwindet, sondern daran dass analog zu $[\hat{H}_z^{(1)}, \hat{I}_z] = 0$ auch $[\hat{H}_y^{(1)}, \hat{I}_y] = 0$ ist. Bedingung ist nach wie vor, dass das effektive Feld, das so genannte "Lock-Feld" (to lock: einsperren), stärker als die



Dipol-Wechselwirkung ist.

Die um einen Faktor 2 reduzierte Dipolwechselwirkung ist genau genommen in die *negative* y-Richtung orientiert. Beim Spin-Lock haben wir noch nicht wirklich diese Vorzeichenumkehr des Operators ausgenutzt, die wir auch als effektive Zeitumkehr auffassen können.

Da für $\Theta = 90^\circ$ die Evolution in die umgekehrte Richtung läuft, wird der mittlere Hamiltonoperator also dann verschwinden, wenn wir ein 2:1-Timing des Experimentes wählen: Wenn sich das Spinsystem für eine gewisse Zeit frei entwickelt, was einem Kippwinkel $\Theta = 0$ und $P_2(\cos 0^\circ) = +1$ entspricht, dann sollte es doppelt



so lang einem Lockpuls mit $P_2(\cos 90^\circ) = -1/2$ ausgesetzt sein. Dies ist die Idee des Magischen-Echo-Experimentes. In der konkreten Implementierung wählt man die Locking-Phase symmetrisch, so dass Inhomogenitäten des RF-Feldes kompensiert werden können. Der Locking-Puls wird durch zwei Sandwichpulse (in y-Richtung) umgeben. Deren Wirkung kann man so betrachten, dass sie den für 4τ in x-Richtung wirkenden Operator, $-1/2 \hat{H}_{x,rot}^{(1)}$, in die z-Richtung kippen, wo sich dessen Wirkung mit der 2τ dauernden Evolution unter $+1 \times \hat{H}_z^{(1)}$ gerade kompensiert. Der erste 90° Puls dient nur der Präparation und zählt nicht zum eigentlichen Magischen Sandwich. Das magische Echo tritt bei 6τ auf. Wie bei anderen Multipulssequenzen wiederholt man diese Sequenz, d.h. der nächste Sandwichpuls wird bei 7τ eingestrahlt und man detektiert stroboskopisch.

4.3.5 Kombinationsexperimente (CRAMPS)

Ein MAS Spektrum eliminiert die Anisotropie und liefert eine einzelne Linie, welche dem isotropen Mittelwert entspricht. Für die chemische Verschiebung ist damit die Resonanzfrequenz gegeben durch

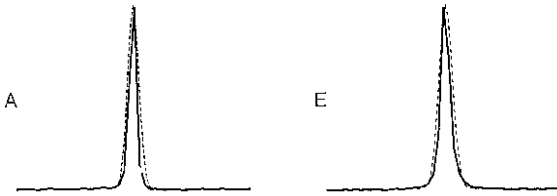
$$1/3 (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) .$$

Spektrum der Hauptwerte

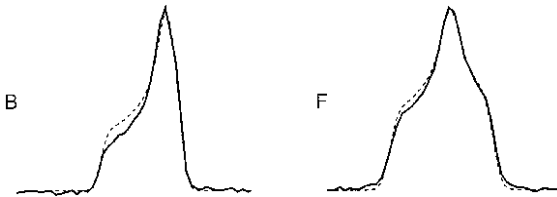
T.M.d. Swiet, M. Tomaselli, and A. Pines, Chem. Phys. Lett. 285, 59-63 (1998).

(NH₄)₂HPO₄·2H₂O CaHPO₄·2H₂O

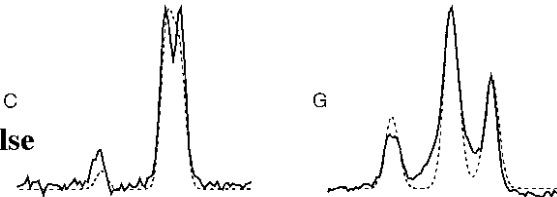
MAS



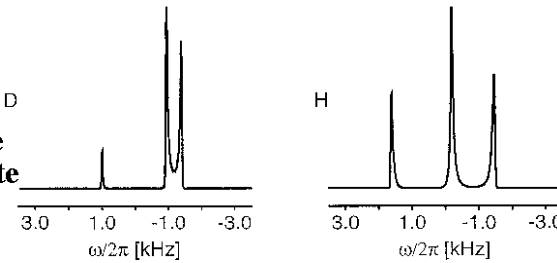
Statisch



MAS + Pulse



gerechnete Hauptwerte



Es gibt auch die Möglichkeit, die Anisotropie nicht wegzumitteln, sondern Spektren zu erzeugen, welche an den Hauptwerten des Pulverspektrums Linien zeigen und damit Zugang zu den Werten σ_{xx} , σ_{yy} und σ_{zz} einzeln bieten. Dies ist deshalb attraktiv weil die Anisotropie interessante Informationen enthält, welche für die Untersuchung von Materialeigenschaften verwendet werden können. Diese Anwendung benötigt einen doppelten Mittelungsprozess, bei dem korrelierte Rotationen der räumlichen Koordinaten (MAS Rotation) und der Spinkoordinaten (mit Pulsen) durchgeführt werden.

4.3.6 Tensoren höherer Stufe

Magisch Winkel Rotation mittelt Tensoren zweiter Stufe aus, d.h. Tensoren, deren Winkelabhängigkeit durch das zweite Legendrepolynom

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

gegeben ist.

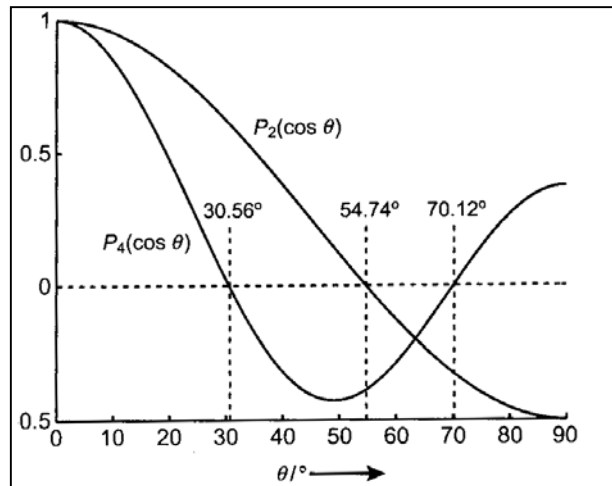
Eine Wechselwirkung, welche eine andere Orientierungsabhängigkeit aufweist, ist die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung, welche den Zentralübergang von halbganzzahligen Spins $I > 1/2$ verbreitert. Die Frequenzabhängigkeit lässt sich für axialsymmetrische Tensoren schreiben als

$$\omega(\theta) = \omega + \omega_q^{(1)} P_2(\cos \theta) + \omega_q^{(2)} P_4(\cos \theta).$$

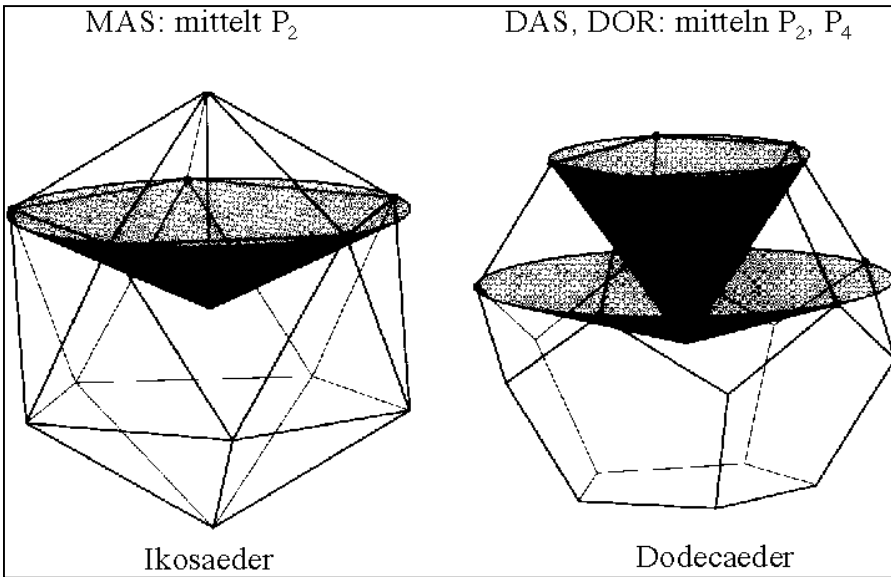
Solche Linien bleiben deshalb auch unter MAS Bedingungen verbreitert, weil das Legendrepolynom vom Rang 4

$$P_4(\cos \theta) = \frac{1}{8} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$$

andere Nullstellen bei anderen Winkeln als 54.7° aufweist.

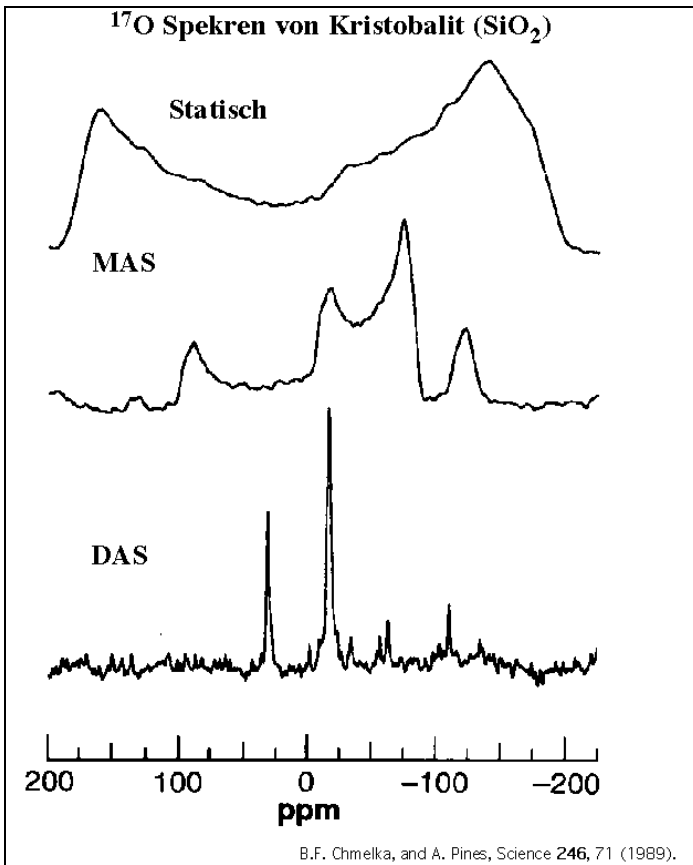
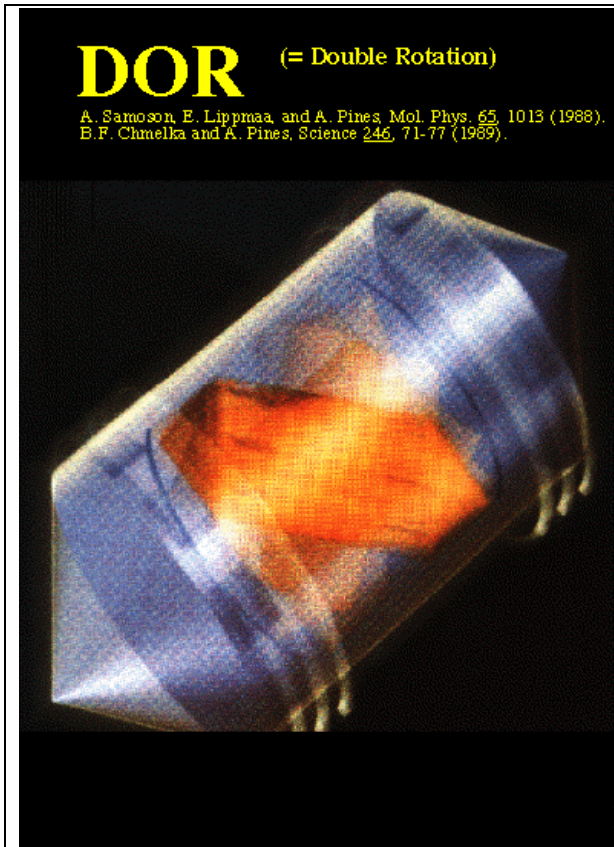


Um diese Verbreiterung zu eliminieren, muss man die Probe um zwei Achsen gleichzeitig



rotieren, um andere Wechselwirkungen zu eliminieren, welche eine andere Orientierungsabhängigkeit zeigen. Für die Eliminierung dieser Wechselwirkungen höherer Ordnung ist es notwendig, um mehr als eine Achse zu rotieren. Man kann die beiden Mittelungsprozesse in reguläre Polyeder einfügen.

Die gleichzeitige Rotation um zwei verschiedene Achsen ist experimentell nicht einfach zu realisieren. Es gibt dazu verschiedene Verfahren, z.B. DAS (= Dynamic Angle Spinning) oder DOR (= Double Rotation). In diesem Fall sind zwei Spinner ineinander geschachtelt, welche um unterschiedliche Achsen rotieren.



Ein Kern, welcher relativ starke Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung zeigt ist ^{17}O – das einzige Isotop von Sauerstoff, welches in der NMR verwendet werden kann. Wie die Figur zeigt ist der Zentralübergang der statischen Spektren durch die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung stark verbreitert. MAS reduziert die Linienbreite etwas und ermöglicht die Trennung

der Hauptwerte, ergibt jedoch immer noch eine Pulver-Linienform. Erst mit DAS erhält man scharfe Linien. Bei DAS mittelt man die beiden Legendre-Polynome

$$\overline{P_\ell(\cos \theta)} = \int_0^T P_\ell(\cos \theta(t)) dt = 0$$

sozusagen nacheinander bei zwei verschiedenen Winkeln θ_1 und θ_2 . Die Probe wird dazu für eine Zeit t_1 bzw. t_2 bei diesen Winkeln rotiert. Man will also die Gleichungen

$$t_1 P_2(\cos \theta_1) + t_2 P_2(\cos \theta_2) = 0,$$

$$t_1 P_4(\cos \theta_1) + t_2 P_4(\cos \theta_2) = 0$$

simultan erfüllen. Es gibt beliebig viele Kombinationen von Zeiten und Winkeln, die das leisten. Fordert man beispielsweise $t_1 = t_2$, dann liefert das

$$\frac{P_2(\cos \theta_1)}{P_2(\cos \theta_2)} = \frac{P_4(\cos \theta_1)}{P_4(\cos \theta_2)}$$

was durch $\theta_1 = 37.38^\circ$ und $\theta_2 = 79.19^\circ$ erfüllt werden kann. Bei der praktischen Realisierung des Experimentes muss beachtet werden, dass man eine endliche Zeit benötigt, um die Orientierung des sich weiterdrehenden Rotors zu flippen. Während dieser Zeit speichert man die Magnetisierung entlang der z-Achse ab.

DAS und DOR werden wegen der damit verbundenen mechanischen Probleme nur von relativ wenigen Gruppen eingesetzt. Günstiger ist es die "zweite" Rotation nicht im Ortsraum, sondern durch eine Multipulsfolge zu realisieren. Eine Methode, die das bewerkstelligt ist unter dem Namen Multiquanten-MAS (MQMAS) bekannt.

