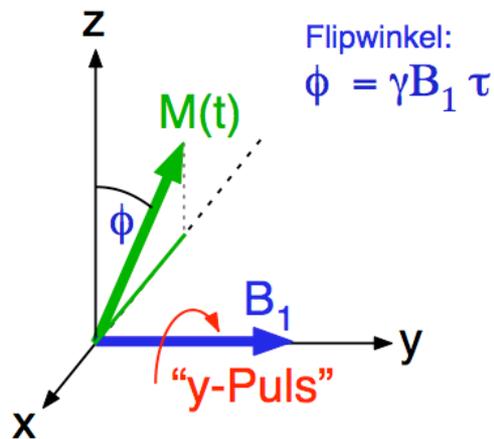


3.10 Pulslängeeffekte:

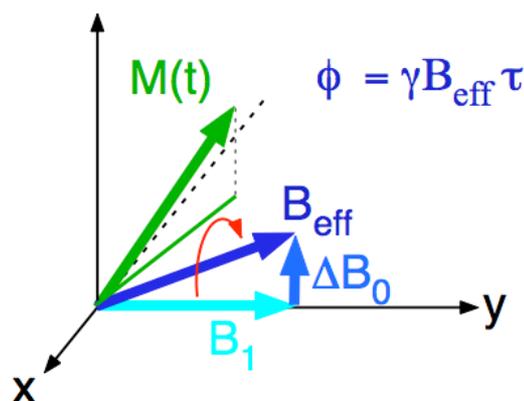
Bisher sind wir davon ausgegangen, dass wir durch Anwendung z.B. eines 90° Pulses alle Magnetisierungskomponenten in die gleiche Richtung drehen. Das gilt aber nur, falls die Stärke des eingestrahlten Pulses, d.h. die Rabi-Frequenz $\omega_1 = \gamma B_1$ wesentlich stärker ist als die internen NMR-Wechselwirkungen. Bisweilen erreicht man im Labor nicht mehr als $\omega_1 \approx 2\pi \times 100 \text{ kHz}$. Damit ist die Pulsdauer eines 360° -Pulses durch $(0,1 \text{ MHz})^{-1} = 10 \mu\text{s}$ gegeben. Dies entspricht einer $\pi/2$ -Pulslänge von $2,5 \mu\text{s}$. Typische, dipolar verbreiterte Protonenspektren mit Breiten von ca. 50 kHz lassen sich dadurch noch einigermaßen gleichmäßig anregen. Bei quadrupolar gestörten System, z.B. Deuteronen mit Kopplungen von 125 kHz , wird es schon erheblich schwieriger.

Durch eine nicht exakt resonante Einstrahlung verändert sich sowohl die Drehachse, um die die Magnetisierungskomponente rotiert wird, als auch der Flipwinkel.

Resonante Einstrahlung, $\Delta\omega=0$

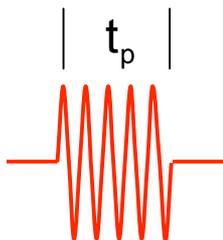


Nichtresonante Einstrahlung



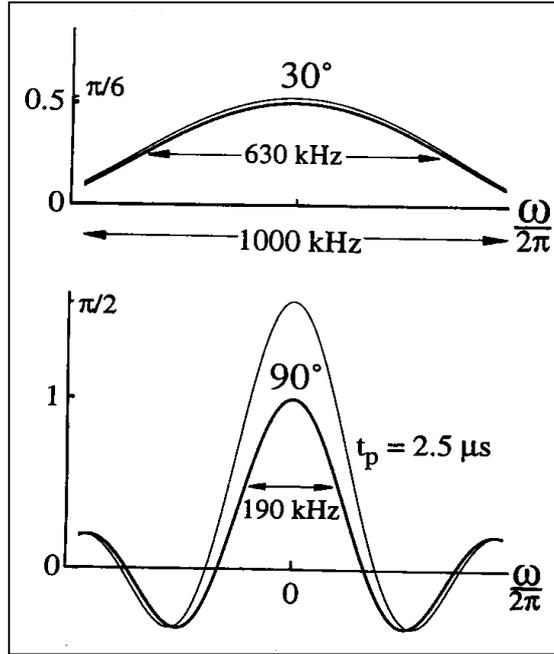
Könnte man mit einem beliebig starken und beliebig kurzen Puls anregen, einem so genannten δ -Puls, dann wäre die ganze spektrale Breite erfasst. Für einen unendlich langen "Puls" (continuous wave), ist andererseits die Anregungsfrequenz beliebig scharf definiert.

Um nun das Frequenzspektrum eines endlich langen Pulses der Dauer t_p abzuschätzen wollen wir annehmen, dass er eine kastenförmige Einhüllende aufweist. Dann ist das Anregungsprofil $S(\omega)$ in 1. Näherung durch die Fouriertransformierte dieses Kastens, also durch



$$S(\omega) \propto \frac{\sin(\omega t_p)}{\omega t_p}$$

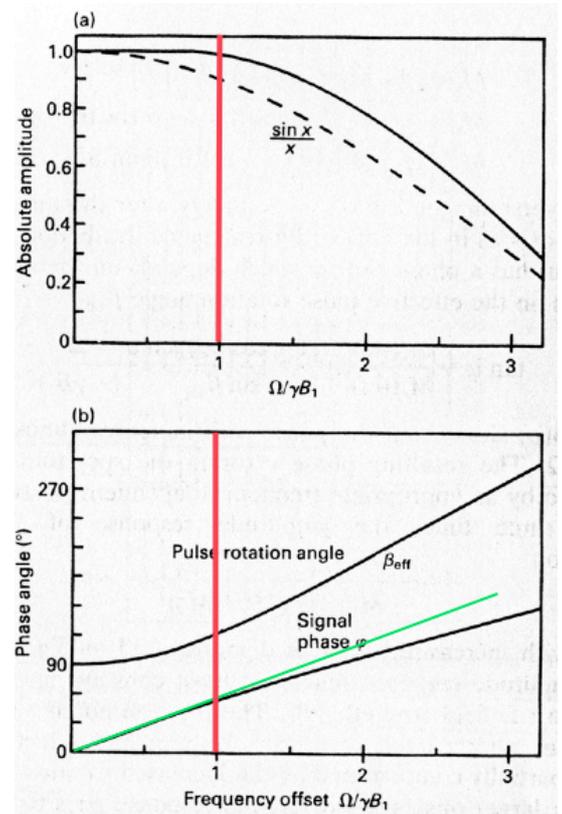
gegeben. Wegen der endlichen Trägerfrequenz ω_0 ist dieses Profil natürlich um diese Frequenz zentriert, d.h. eigentlich betrachten wir $S(\omega - \omega_0)$. Ein korrekte Beschreibung des Problems erhält man, in dem man die Präzession der Magnetisierung um das effektive Feld betrachtet (dicke Linien, für $I = \square$). Diese Behandlung zeigt nicht nur, dass die Amplituden für $\omega \neq 0$ abgeschwächt werden, sondern dass dann auch Phasenfehler auftreten.



Das Bild zeigt, dass die einfache durch die Gleichung gegebene Näherung (dünne Linien) für die gezeigten kurze Pulslängen recht brauchbar ist.

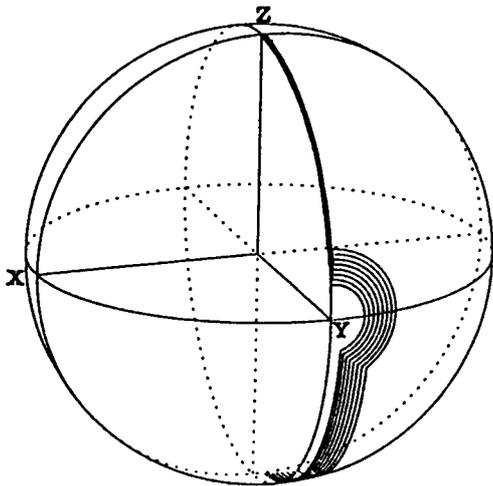
Um bei gegebener ($\pi/2$ -) Pulslänge τ den spektralen Bereich $\Delta\nu$ abzuschätzen, über den die absolute Amplitude des NMR-Signals konstant bleibt, kann man folgende Formel benutzen: $\Delta\nu \cong \frac{1}{4\tau}$.

Über diesen Bereich ist auch der Flipwinkel für alle Spins in etwa konstant 90° , und die Signalphase ändert sich linear mit der Frequenz, was nach der Signalaufnahme leicht korrigiert werden kann.

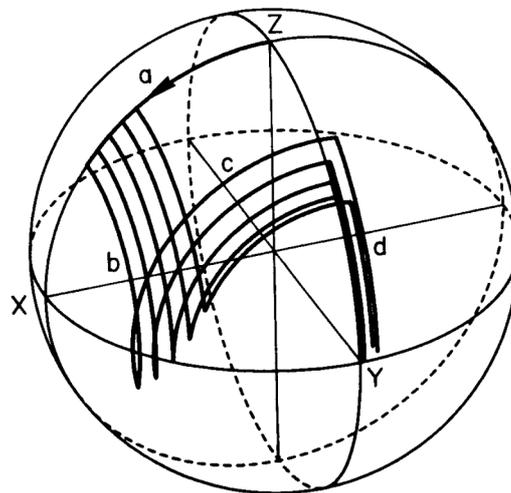


Schafft man es auch durch Einstrahlung starker Hochfrequenzpulse nicht, das Spektrum einigermaßen homogen anzuregen, dann können

zusammengesetzte Pulse (composite pulses) einen Ausweg darstellen. Diese können auch andere Fehler kompensieren, wie z.B. die Tatsache, dass das Magnetfeld der Probenspule nicht homogen ist, und daher verschiedene Spins in der Probe leicht unterschiedliche B_1 -Felder und somit andere Flipwinkel erfahren. Wie die Kompensation dieser unterschiedlichen Feldstärken funktioniert ist hier für zwei Beispiele angedeutet. Zu sehen sind einige Trajektorien von Magnetisierungskomponenten während der composite pulse Sequenzen:



$(180^\circ)_Y$ mit nominellen
 $(90^\circ)_X(180^\circ)_Y(90^\circ)_X$ Pulsen



$(90^\circ)_{-X}$ mit nominellen
 $(45^\circ)_{+X}(90^\circ)_{-X}(90^\circ)_{-Y}(45^\circ)_{-X}$ Pulsen

Die tatsächlichen Kippwinkel sind in diesen Beispielen zum Teil deutlich von den nominellen Winkeln verschieden, aber im Endergebnis kompensieren sich diese Fehler weitgehend.

Sind große quadrupolare Kopplungen im Spiel, die Breiten von 1 MHz oder oft sogar deutlich mehr aufweisen, dann ist es technisch nicht mehr möglich das ganze Spektrum anzuregen. Für den meist interessierenden Fall von halbganzzahligen Spins (^{14}N mit $I = 1$ ist eine Ausnahme) beobachtet man dann häufig nur noch "selektiv" den Zentralübergang. $+\blacksquare \leftrightarrow -\blacksquare$). Im folgenden betrachten wir jedoch praktisch nur den Fall nichtselektiver Anregung.