

4.2 Echo Experimente

Die bisher betrachteten Experimente, bei denen ein Signal nach einem einzelnen Radiofrequenzpuls aufgenommen und Fourier transformiert wird, ergeben Informationen, welche weitgehend mit den konventionell (CW = continuous wave = Dauerstrichmessung) aufgenommenen Spektren äquivalent sind. Es zeigt sich jedoch, dass es in vielen Fällen nützlich ist, das System nicht nur mit einem einzelnen, sondern mit einer Reihe von Radiofrequenzpulsen anzuregen. Man gewinnt dadurch z.B. mehr Information oder höhere Auflösung. Wir beginnen mit dem einfachsten und ältesten Mehrpulsexperiment, dem Hahn-Echo. Es wurde 1950 von Erwin Hahn beschrieben: E.L. Hahn, 'Spin echoes', Phys. Rev. 80, 580-594 (1950).

4.2.1 Das Hahn-Experiment

Ein FID wird niemals durch einen einzelnen Spin erzeugt. Statt dessen beobachtet man immer ein Ensemble. Das beobachtete Gesamtsignal eines Ensembles von Spins, welches durch einen Dichteoperator beschrieben wird. Weil nicht alle Spins genau das gleiche Magnetfeld spüren präzedieren die zugehörigen Magnetisierungsvektoren nicht gleich schnell und der FID zerfällt. Dieser Zerfall kann mit Hilfe eines Radiofrequenzpulses rückgängig gemacht werden – „refokussiert“.

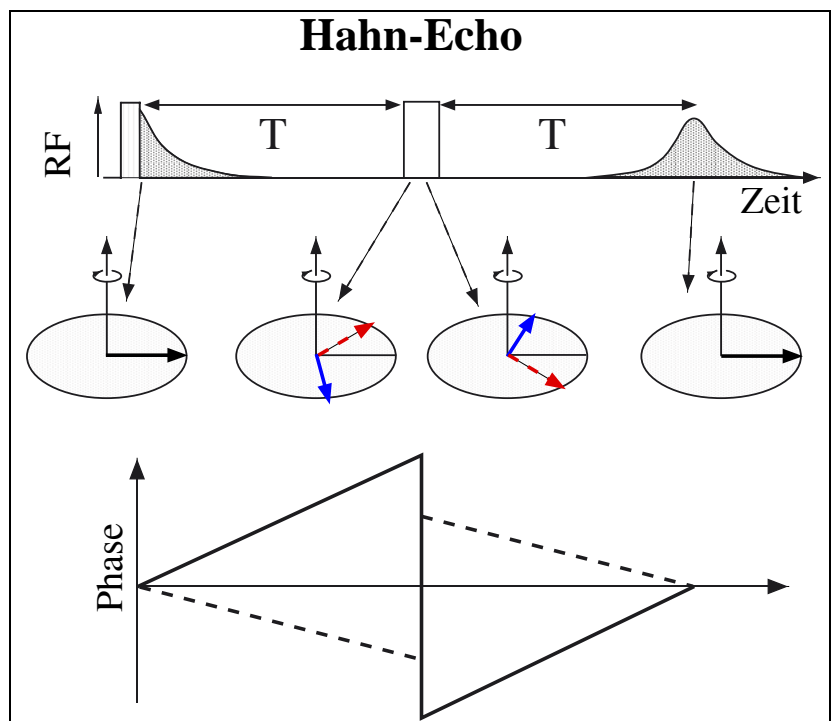
Das Experiment beginnt mit einem (idealen) 90-Grad Puls, welcher die Gleichgewichtsmagnetisierung von der z- zur x-Achse des rotierenden Koordinatensystems dreht. Der resultierende Zustand wird durch den Dichteoperator

$$\rho(0) = \sum_i S_x^{(i)}$$

beschrieben. Anschließend präzedieren die Mitglieder des Ensembles mit ihrer individuellen Resonanzfrequenz $\Delta\omega_0^{(i)}$. Die entsprechende Zeitentwicklung des Dichteoperators wird beschrieben durch

$$\rho(T) = \sum_i (\cos(\Delta\omega_0^{(i)}T)S_x^{(i)} - \sin(\Delta\omega_0^{(i)}T)S_y^{(i)}) e^{-\Gamma_2 T}.$$

Wenn wir die x-Magnetisierung messen erhalten wir somit ein Signal



$$S_{\text{tot}} = \sum_i s_x^{(i)}(t) = a_0 \sum_i \cos(\Delta\omega_0^{(i)} t) e^{-\Gamma_2 t} ,$$

Die Resonanzfrequenzen $\Delta\omega_0^{(i)}$ der einzelnen Spins sind nicht exakt identisch, da verschiedene Wechselwirkungen einen Unterschied hervorrufen können. Im aktuellen Zusammenhang betrachten wir dazu lediglich ein inhomogenes Magnetfeld, welches eine entsprechende Verteilung der Larmorfrequenzen erzeugt. Der anfängliche Zustand

Die Summe über die Spins kann am besten als Integral über die Spindichte in einem inhomogenen Feld geschrieben werden:

$$\rho(T) = e^{-\Gamma_2 T} \int_{-\infty, \infty} [S_x^{(i)} \cos(\Delta\omega_0 T) + S_y^{(i)} \sin(\Delta\omega_0 T)] p(\Delta\omega_0) d\Delta\omega_0 .$$

Man erhält somit einen „Spinfächer“, dessen Breite durch das Produkt ΔT gegeben ist, wobei Δ die Breite der Verteilung $p(\Delta\omega_0)$ darstellt. Ist dieses Produkt groß gegen eins, so sind die Phasen $\Delta\omega_0 T$ in der xy Ebene zufällig verteilt, der Mittelwert der Magnetisierung verschwindet.

In der Figur sind in der oberen Spur der Zerfall der transversalen Magnetisierung gezeigt; der Zerfall der Magnetisierung nach dem ersten Puls ist durch die Breite der Verteilung $p(\Delta\omega_0)$ im inhomogenen Feld bestimmt. In der unteren Spur ist die Zeitentwicklung der Phase von zwei unterschiedlichen Spins dargestellt.

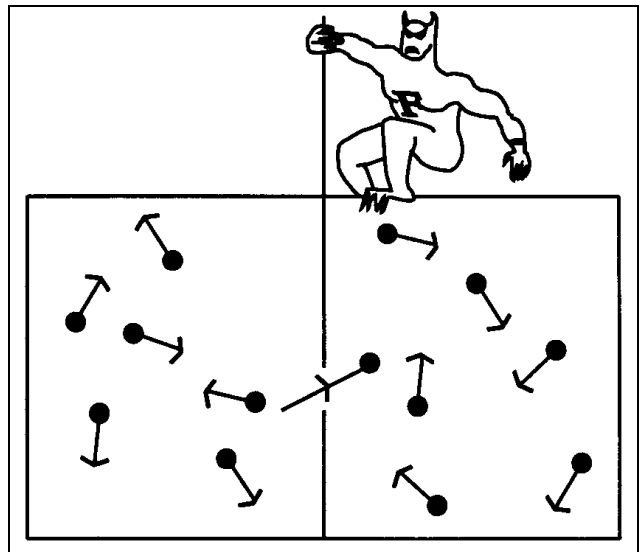
Die Dephasierung der Spins kann mit dem Auseinanderfliegen von Gasmolekülen verglichen werden wenn ein Gefäß mit komprimiertem Gas geöffnet wird. Es ist in beiden Fällen prinzipiell denkbar, aber sehr unwahrscheinlich, dass die Moleküle, resp. Spins wieder in den Ausgangspunkt zurückkehren.

Wie von Maxwell porträtiert wäre dies auch möglich wenn ein Dämon, welcher die einzelnen Moleküle (Spins) beobachtet, deren Geschwindigkeiten (Präzessionsfrequenzen) alle gleichzeitig invertieren würde.

4.2.2 Refokussierung

Im Gegensatz zu einem molekularen Gas, wo kein Maxwell-Dämon existiert, welcher die Bewegung der Moleküle umdrehen kann, ist es im Falle eines Spinsystems möglich, die Phasen aller Spins zu invertieren, von $\exp(i\Delta\omega_0^{(i)} t)$ zu $\exp(-i\Delta\omega_0^{(i)} t)$. Dazu muss die gesamt Magnetisierung mit einem RF Puls in x -Richtung um π rotiert werden:

$$\rho(T_+) = e^{-i\pi S_x} \sum_i (\cos(\Delta\omega_0^{(i)} T) S_x^{(i)} - \sin(\Delta\omega_0^{(i)} T) S_y^{(i)}) e^{-\Gamma_2 T} e^{i\pi S_x}$$



$$\begin{aligned}
 &= \sum_i (\cos(\Delta\omega_o^{(i)}T)S_x^{(i)} + \sin(\Delta\omega_o^{(i)}T)S_y^{(i)})e^{-\Gamma_2T} = \\
 &= \sum_i (\cos(-\Delta\omega_o^{(i)}T)S_x^{(i)} - \sin(-\Delta\omega_o^{(i)}T)S_y^{(i)})e^{-\Gamma_2T} .
 \end{aligned}$$

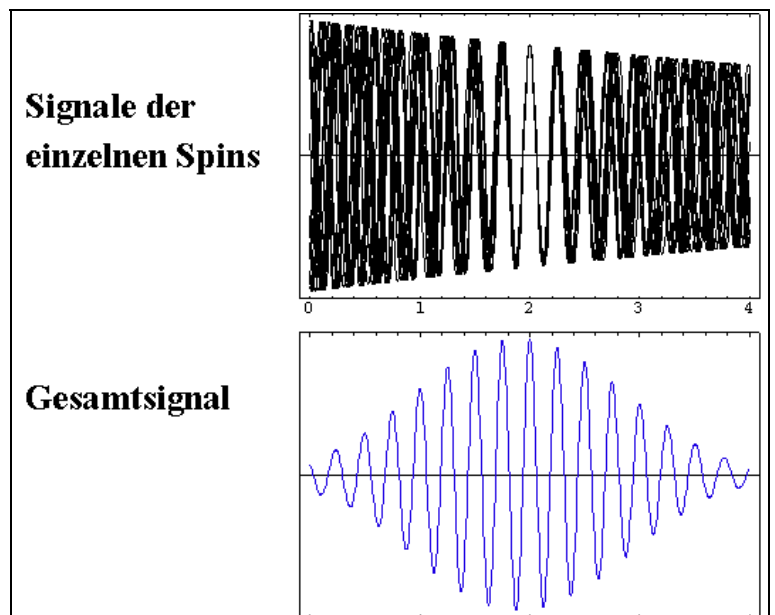
Der Zustand nach dem Puls ist somit der gleiche wie vor dem Puls, außer dass die Phase aller Spins invertiert wurde. Dies kann auch als Zeitumkehr $T \rightarrow -T$ interpretiert werden.

Nach dem Puls läuft die Evolution der Spins wieder wie vor dem Puls, d.h. die Phase wächst gemäß

$$\rho(T+t) = \sum_i [\cos(\Delta\omega_o^{(i)}(t-T))S_x^{(i)} - \sin(\Delta\omega_o^{(i)}(t-T))S_y^{(i)}] e^{-\Gamma_2(t+T)} .$$

Die Zeit t misst die Dauer der freien Präzession nach dem Refokussierungspuls.

Wenn diese gleich lang wird wie die Dauer zwischen Anregung und Refokussierungspuls, $t=T$, verschwinden alle Phasen $\Delta\omega^{(i),0}(t-T)$, da sich die negativen Werte aus der ersten Präzessionszeit gerade gegenüber den positiven aus der zweiten Periode aufheben, unabhängig von der Frequenz der einzelnen Spins. Damit ist die destruktive Interferenz aufgehoben, es entsteht "spontan" ein Signal, ein Echo. Dieses ist gegenüber dem ursprünglichen Signal lediglich um die Dämpfung $e^{-2\Gamma_2T} = e^{-2T/T_2}$ reduziert. Diese Dämpfung ist für alle Spins vorhanden, auch in einem homogenen Feld und wird deshalb als homogener Beitrag zur Relaxation respektive zur Linienbreite bezeichnet.



4.2.3 Rechnung mit Operatoren

Als Alternative zu dieser „direkten“ Beschreibung soll hier auch eine Operatoren-Schreibweise diskutiert werden. Diese ist mathematisch etwas anspruchsvoller, dafür eleganter, und sie lässt sich leichter verallgemeinern. Wir schreiben dafür die Bewegungsgleichung der Dichtematrix (die Liouville-von-Neumann-Gleichung) als

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -i \left[\hat{H}(t), \hat{\rho}(t) \right],$$

Sie wird für einen nicht explizit von der Zeit abhängigen Hamiltonoperator \hat{H} gelöst durch

$$\hat{\rho}(t) = e^{-i\hat{H}t} \hat{\rho}(0) e^{i\hat{H}t} = \hat{U}(t) \hat{\rho}(0) \hat{U}^{-1}(t)$$

Der Operator $\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t}$, der den Dichteoperator $\hat{\rho}$ in der Zeit entwickelt, wird Propagator genannt.

Um die Liouville-von-Neumann-Gleichung auszuwerten, wählen wir folgende Vorgehensweise:

- Als Anfangszustand betrachten wir entweder $\hat{\rho}(0) = \hat{I}_x$ oder \hat{I}_y , d.h. wir haben vorher einen (idealen) 90° Puls auf die Gleichgewichtsmagnetisierung (Hochtemperaturnäherung!) wirken lassen.
- Wir zerlegen die Zeitentwicklung in Intervalle, in denen der Hamiltonoperator im rotierenden Koordinatensystem jeweils konstant ist.
- Wir nähern die Hochfrequenzpulse durch δ -Funktionen, d.h. wir vernachlässigen die ansonsten zu berücksichtigende Zeitentwicklung während des Pulses. Die entsprechenden Propagatoren sind somit $e^{i\phi I_x}$, resp. $e^{i\phi I_y}$, wobei ϕ den Flipwinkel und x, y die Phase des Pulses darstellen.

Zur Vereinfachung der Propagatoren benutzen wir Relationen wie z.B.

- Einschieben des Einheitsoperators $\hat{1} = \exp(-\hat{A}) \exp(\hat{A})$
- Vertauschungsrelationen für kommutierende Operatoren

Wenn zwei Operatoren oder Matrizen A und B vertauschen, d.h. $[A, B] = 0$, dann gilt

a) $[e^A, B] = [e^B, A] = [e^A, e^B] = 0$, weil jeder Term in

$$\exp(A) = 1 + A + \frac{1}{2!}A^2 + \frac{1}{3!}A^3 + \dots \quad \text{mit B kommutiert. Nützlich ist}$$


auch

b) $\exp(A + B) = \exp(A) \exp(B) = \exp(B) \exp(A)$. Um dies zu zeigen, entwickelt man

$$\exp(A) \exp(B) = \left(1 + A + \frac{1}{2!}A^2 + \frac{1}{3!}A^3 + \dots\right) \left(1 + B + \frac{1}{2!}B^2 + \frac{1}{3!}B^3 + \dots\right)$$

$$= 1 + A + B + \underbrace{\frac{1}{2!}A^2 + AB + \frac{1}{2!}B^2}_{\frac{1}{2}(A^2 + 2AB + B^2)} + \frac{1}{3!}A^3 + \frac{1}{2!}A^2B + \frac{1}{2!}AB^2 + \frac{1}{3!}B^3 + \dots$$

$$\frac{1}{2}(A^2 + 2AB + B^2) = A^2 + AB + BA + B^2 = (A + B)^2$$

da $[A, B] = 0$  (analog für höhere Terme)

$$= 1 + (A + B) + \frac{1}{2!}(A + B)^2 + \frac{1}{3!}(A + B)^3 + \dots = \exp(A + B)$$

c) $[e^A, A] = 0$ gilt natürlich für jede Matrix

➤ die Exponentialrelation $\hat{B}^{-1} \exp(\hat{A}) \hat{B} = \exp(\hat{B}^{-1} \hat{A} \hat{B})$

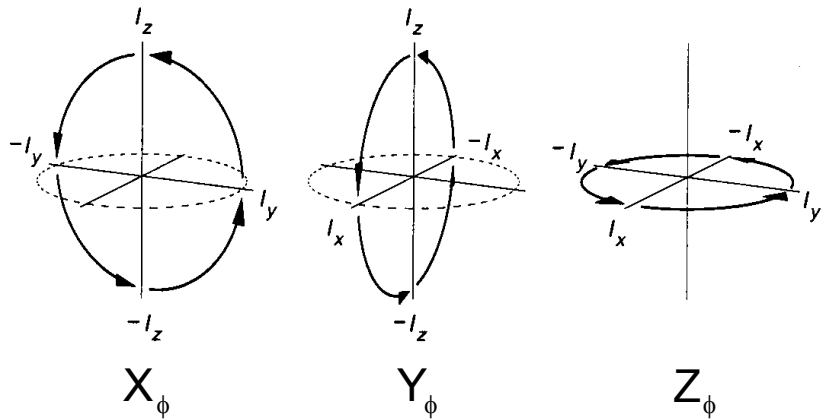
Hier muss B (eine) invertierbar(e Matrix) sein, A ist beliebig.

Mit $(B^{-1} A B)^N = B^{-1} A B B^{-1} A B \dots B^{-1} A B = B^{-1} A^N B$ gilt

$$\exp(\hat{B}^{-1} \hat{A} \hat{B}) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(B^{-1} A B)^N}{N!} = \sum_{N=0}^{\infty} B^{-1} \frac{A^N}{N!} B = B^{-1} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{A^N}{N!} B = \hat{B}^{-1} \exp(\hat{A}) \hat{B}$$

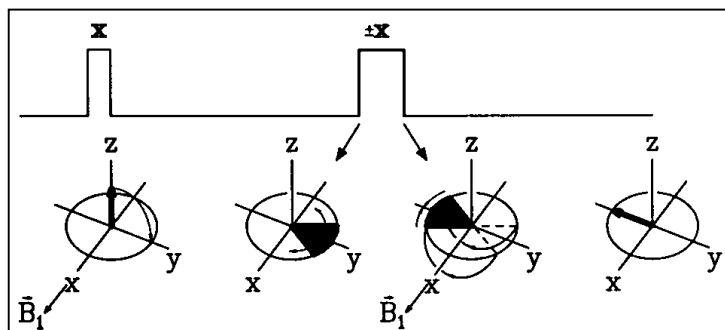
Oft manipuliert man die Magnetisierung, indem man Hochfrequenzpulse einstrahlt. Aus dem Ausdruck für die Energie $E = -\vec{\mu} \vec{B}$ ergibt sich der Hamiltonoperator $\hat{H} = -\gamma B_1 \hat{I}_\alpha$, falls ein HF-Puls der Stärke B_1 in α -Richtung eingestrahlt wird. Die Rabi-Frequenz des Pulses lässt sich durch $\omega_1 = -\gamma B_1 = \phi / t_p$ ausdrücken, wobei t_p die Pulsdauer bezeichnet und ϕ den Drehwinkel. Der Pulspropagator $\hat{P}_\alpha = \exp(-i \hat{H}_\alpha t) = \exp(i\phi \hat{I}_\alpha)$ ist damit nicht explizit abhängig von der Länge des Pulses. Um Pulse zu charakterisieren gibt man zweckmäßigerweise sowohl ϕ als auch α an, z.B. in der Form $(90^\circ)_X$ oder $(\pi/2)_Y$ bzw. X_{90° oder $(-Y)_{\pi/2}$.

Die Richtung der Präzession im rotierenden System hängt vom Vorzeichen von γ ab. Mit $\omega_1 = -\gamma |B_1|$ ergibt sich für $\gamma > 0$ (z.B. 1H , 2H , ...) eine Drehrichtung im Uhrzeigersinn. Rechtshändige Drehungen, d.h. solche für $\gamma < 0$ sind in der Abbildung zusammengefasst. Die Drehung um die z-Richtung korrespondiert nicht zu einem HF-Puls, sondern zu einem Resonanzoffset. Achtung: Manchmal wird eine andere Konvention verwendet.



4.2.4 Hahn-Echo

Das Hahn-Echo eignet sich zur Refokussierung von Wechselwirkungen die linear in \hat{I}_z sind. Beispiele hierfür sind die chemische Verschiebung, die heteronukleare Dipol-Dipolwechselwirkung, sowie Inhomogenitäten des äußeren Magnetfeldes. Der Hamiltonoperator ist

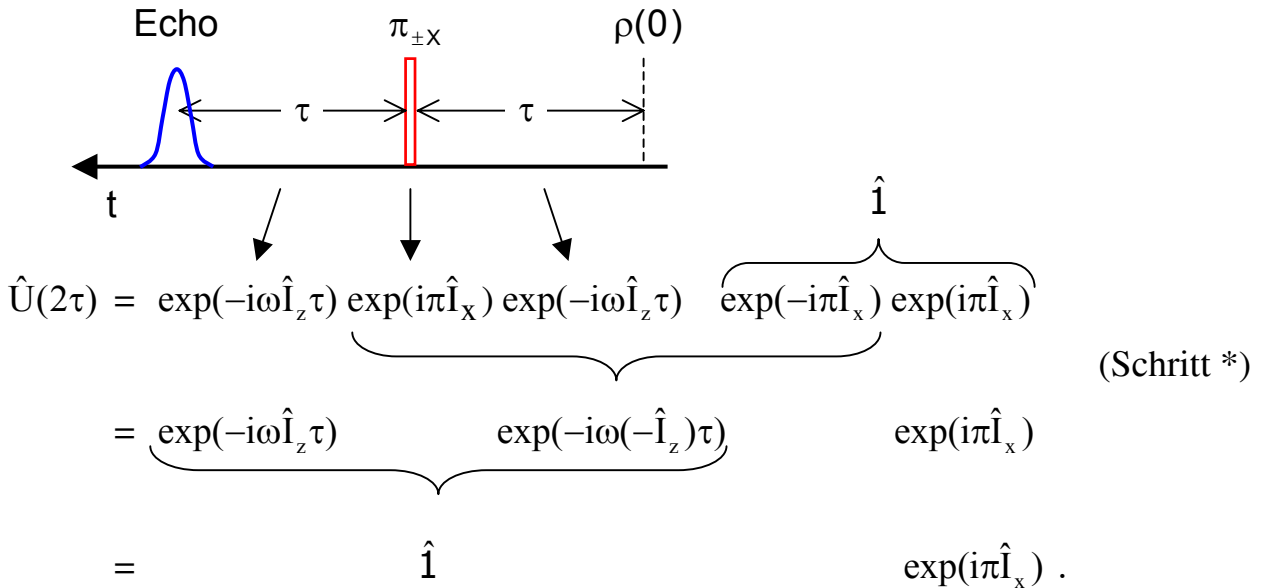


$$\hat{H}_z = \omega \hat{I}_z$$

Wir bestimmen den Propagator nach der Zeit $t = 2\tau$

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(2\tau)\hat{\rho}(0)\hat{U}^{-1}(2\tau)$$

und betrachten die Pulssequenz $(90^\circ)_x - \tau - (180^\circ)_{\pm x} - \tau$ - sozusagen von rechts nach links



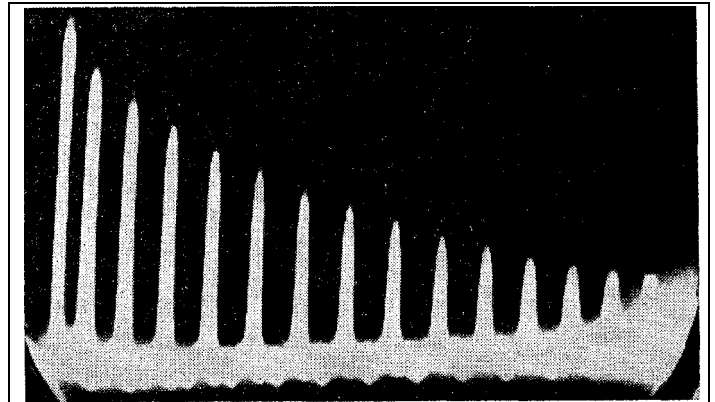
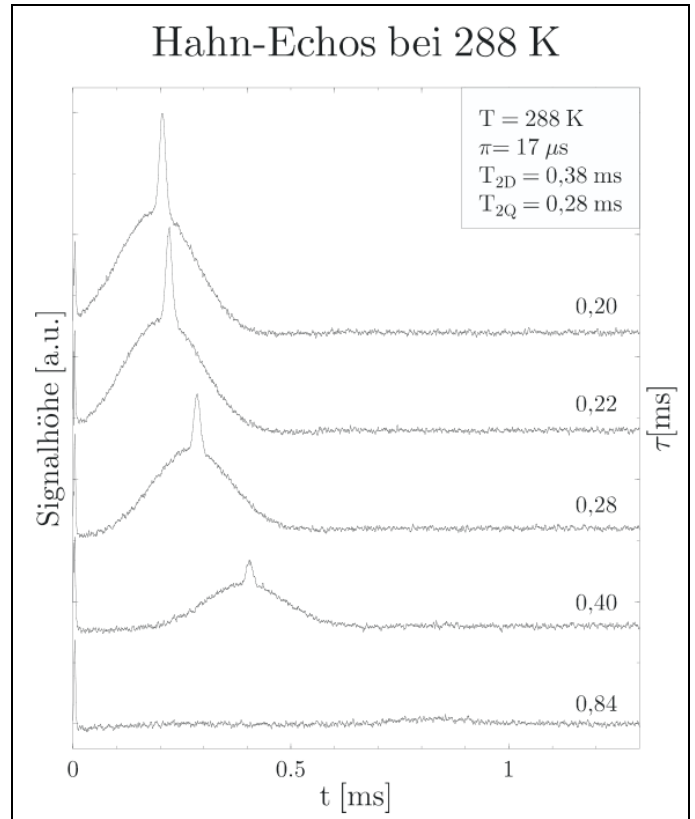
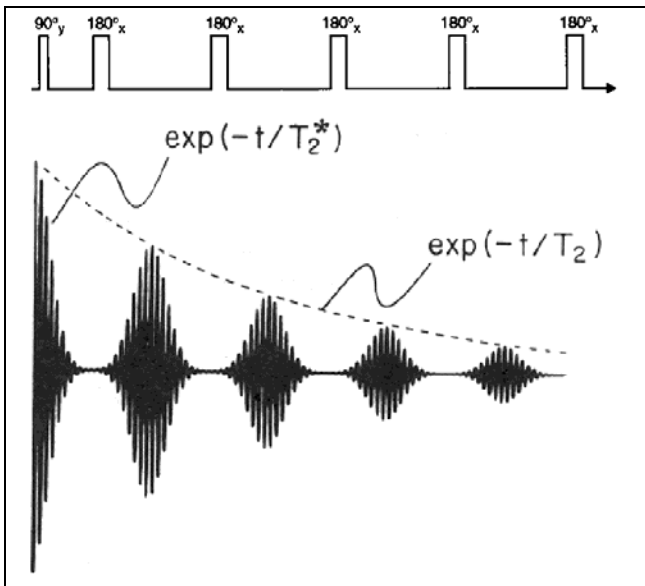
Damit ist der gesamte Propagator auf den Pulspropagator reduziert, die Zeemanwechselwirkung verschwindet insgesamt. Wir hätten dasselbe Ergebnis erhalten, wenn wir eine Drehung um 180° um eine beliebige Achse in der xy -Ebene durchgeführt hätten.

Schritt (*) kann man übrigens so interpretieren, dass das Vorzeichen des Hamiltonoperators invertiert wird, $\hat{H}_z = \omega\hat{I}_z \xrightarrow{180^\circ \text{ Puls}} \omega(-\hat{I}_z) = -\hat{H}_z$. Im Mittel hebt sich dann die Wirkung der Operatoren $+\hat{H}_z$ und $-\hat{H}_z$ weg. Deshalb tritt zum Zeitpunkt des Echos wieder die volle Anfangsmagnetisierung auf. Wenn wir anstelle des Hamiltonoperators den Propagator $\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t}$ betrachten, können wir die Vorzeichenumkehr mit $e^{-i(-\hat{H})t} = e^{-i\hat{H}(-t)}$ auch als eine Zeitumkehr deuten.

Diese Argumente gelten natürlich nur für die *systematische* Zeitentwicklung unter der Wirkung von \hat{H}_z . Andere Einflüsse haben wir bis jetzt nicht betrachtet. Stochastische Prozesse, etwa molekulare Bewegungsvorgänge in den zu untersuchenden Proben sind natürlich irreversibel. Es ist der damit verknüpfte Abfall des Hahn-Echos für den man sich dann eigentlich interessiert, um etwas über solche Bewegungsvorgänge zu erfahren. Der Vorteil des Hahn'schen Spin-Echos liegt nun gerade darin, dass man sich um die trivialen Dephasierungen (wen interessiert schon eine etwaige Inhomogenität des Magnetfeldes) nicht zu kümmern braucht.

In diesem Beispiel wurde der Zerfall der Kohärenz von ^7Li Spins untersucht. Die Echos verschwinden auf einer Zeitskala von einigen hundert Mikrosekunden aufgrund von irreversiblen Relaxationsprozessen (z.B. durch paramagnetische Verunreinigungen), sowie durch Bewegungsprozesse.

Nach der Bildung des Echos dephasieren die Spins wieder im inhomogenen Magnetfeld. Sie können durch weitere Inversionspulse wieder refokussiert werden.



Diese Mehrfachechos wurden von Carr und Purcell eingeführt (H.Y. Carr, and E.M. Purcell, 'Effect of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments', Phys.Rev. 94, 630 (1954).) und von Meiboom und Gill verbessert.

4.2.5 Festkörper-Echo

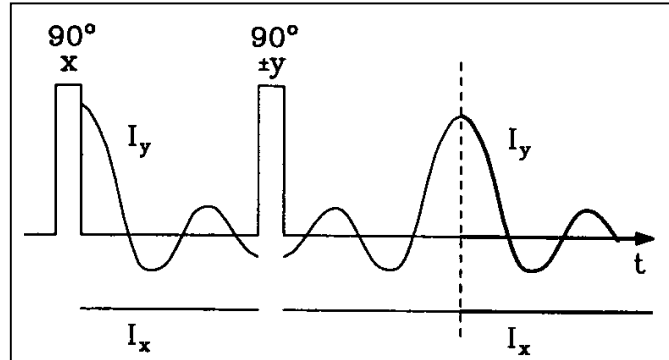
Das "solid echo" ist beispielsweise nützlich für die Refokussierung von Wechselwirkungen, die bi-linear in homonuklearen Spinoperatoren sind. Ein wichtiges Beispiel ist der Säkularanteil der Dipolwechselwirkung

$$\hat{H}_D \propto \hat{K}_z = 3\hat{I}_z^a\hat{I}_z^b - \hat{I}^a\hat{I}^b$$

Der Spinanteil der Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung hat mit $\hat{H}_Q \propto 3\hat{I}_z^2 - I(I+1)$ eine ähnliche Struktur. Die relevanten Entwicklungsfrequenzen sind ω_D bzw. ω_Q .

Mit dem Hahn-Echo kann man diese Wechselwirkungen nicht refokussieren, denn ein 180° Puls liefert $3(-\hat{I}_z^a)(-\hat{I}_z^b) - (-\hat{I}^a)(-\hat{I}^b) = \hat{K}_z$, d.h. der Hamiltonoperator wird dadurch nicht geändert.

Allerdings liefert das Festkörper-Echo (solid echo) das gewünschte Ergebnis. Wir starten mit einem 90° Puls, den wir beispielsweise in x-Richtung auf die Gleichgewichtsmagnetisierung anwenden, d.h. $\hat{\rho}(0) = \hat{I}_y$. Nach einem Pulsabstand τ wendet man dann einen Puls an, der um $\pi/2$ mit dem ersten außer Phase ist.



Wenn also die Zeitentwicklung ab dem Echozeitpunkt genauso verläuft wie nach dem ersten Puls, dann kann man damit die nach einem Puls durch eine Übersteuerung der Vorverstärker meist auftretende "Totzeit" des Empfängers umgehen.

Im folgenden nutzen wir folgende Vertauschungsrelationen aus: $[\hat{I}_\alpha^a, \hat{I}_\beta^b] = 0$ für unterschiedliche Spins a und b (Schritt 1) und $[\hat{K}_\alpha, \hat{K}_\beta] = 0$ für unterschiedliche Vorzugsrichtungen $\alpha \neq \beta$ (Schritt 2).

Der Propagator schreibt sich damit

$$\begin{aligned} \hat{U}(2\tau) &= \exp(-i\omega\hat{K}_z\tau) \underbrace{\exp(i\hat{I}_y\pi/2) \exp(-i\omega\hat{K}_z\tau)}_{\text{(Schritt 1)}} \overbrace{\exp(-i\hat{I}_y\pi/2) \exp(i\hat{I}_y\pi/2)}^{\hat{I}} \\ &= \underbrace{\exp(-i\omega\hat{K}_z\tau) \exp(-i\omega\hat{K}_x\tau)}_{\text{(Schritt 2)}} \exp(i\hat{I}_y\pi/2) \\ &= \exp(-i\omega(\hat{K}_z + \hat{K}_x)\tau) \exp(i\hat{I}_y\pi/2) \end{aligned}$$

Die "Magische Null", d.h. die Beziehung

$$3\hat{I}_x^a\hat{I}_x^b - \hat{I}^a\hat{I}^b + 3\hat{I}_y^a\hat{I}_y^b - \hat{I}^a\hat{I}^b + 3\hat{I}_z^a\hat{I}_z^b - \hat{I}^a\hat{I}^b = 3\hat{I}^a\hat{I}^b - 3\hat{I}^a\hat{I}^b = 0,$$

liefert $\hat{K}_y = -(\hat{K}_x + \hat{K}_z)$ und damit den Propagator

$$\hat{U}(2\tau) = \exp(i\omega\hat{K}_y\tau) \exp(i\hat{I}_y\pi/2)$$

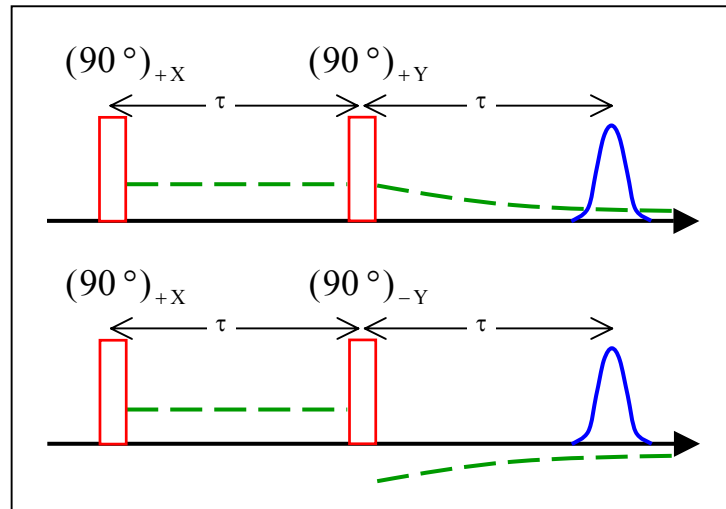
Da \hat{K}_y und \hat{I}_y vertauschen, kann man die Exponenten zusammenfassen und somit ist

$$\hat{U}^{-1}(2\tau) = \exp(-i\omega\hat{K}_y\tau) \exp(-i\hat{I}_y\pi/2).$$

Die Reihenfolge der beiden Exponentialfaktoren ist dabei beliebig.

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(2\tau) &= \exp(i\omega\hat{K}_y\tau) \underbrace{\exp(i\hat{I}_y\pi/2) \hat{I}_y \exp(-i\hat{I}_y\pi/2)}_{\hat{I}_y} \exp(-i\omega\hat{K}_y\tau) \\ &= \exp(i\omega\hat{K}_y\tau) \hat{I}_y \exp(-i\omega\hat{K}_y\tau) \\ &= \hat{I}_y = \hat{\rho}(0) \end{aligned}$$

Wenn wir statt der zweiten 90° Rotation um die y -Achse eine um die $-y$ -Achse ausführen, erhalten wir das selbe Ergebnis. Man kann also sagen, dass eine Phasenumkehr des zweiten Pulses keinen Einfluss auf die Bildung des Festkörper-Echos hat. Wenn die Pulslängen im Experiment nicht exakt auf einen Drehwinkel von 90° justiert sind, dann erzeugt der erste Puls nicht nur transversale Magnetisierung, sondern es verbleiben noch longitudinale Anteile. Diese **unerwünschten** Komponenten, die wir hier als FID bezeichnen, werden durch den 2. Puls in die Nachweisebene geklappt und zusammen mit dem Echo detektiert. Das Vorzeichen des FID hängt aber, im Gegensatz zu dem des Echos, von der Phase des 2. Pulses ab. Man kann die unerwünschten Beiträge somit eliminieren, indem man die Resultate der beiden Pulsfolgen addiert: Während sich die Echo-signale aufsummieren, heben sich die FID-Beiträge weg. Dies ist ein einfaches Beispiel eines Phasenzklus. Phasenzyklen werden generell eingesetzt, um unerwünschte Signalbeiträge zu eliminieren.



4.2.6 Dipolares und quadrupolares Echo

Wir haben die dipolare Wechselwirkung bisher nur für isolierte Spinpaare betrachtet. Da es in einer Probe typischerweise viele wechselwirkende Spins gibt, muss man in der entsprechenden Rechnung über alle Paare summieren. Allerdings wären dann einige der oben durchgeführten Vertauschungsoperationen nicht mehr statthaft. Wenn man jedoch nur kleine Zeiten τ betrachtet, dann kann man die Exponentialoperatoren entwickeln

$$e^{A\tau} e^{B\tau} = (1 + A\tau + \dots)(1 + B\tau + \dots) = 1 + (A + B)\tau + \dots \approx e^{(A+B)\tau}$$

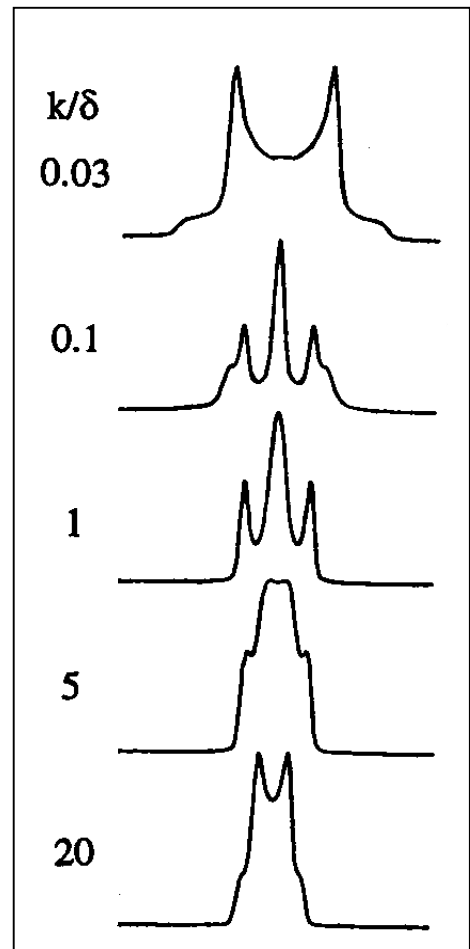
und sieht, dass unter diesen Umständen die Operatoren im Exponenten vertauscht werden können, d.h. $e^{A\tau} e^{B\tau} = e^{B\tau} e^{A\tau}$.

Die obige Näherung impliziert, dass man sich im Experiment auf kleine Zeiten beschränken muss. Konkret sollte bei einer dipolaren Kopplung von 20 kHz der Pulsabstand $\tau < 1/20 \text{ kHz} = 50 \mu\text{s}$ sein. Für deutlich längere Zeiten tritt dann kein dipolares Echo mehr auf.

Im Falle der Deuteronen-NMR kann man mit der besprochenen Sequenz ein quadrupolares Echo erzeugen. Wegen des Einteilchencharakters der Wechselwirkungen gibt es prinzipiell keine Einschränkungen hinsichtlich des Pulsabstandes. Er darf natürlich nicht deutlich länger werden als die transversale Relaxationszeit T_2 .

Wie unsere Rechnung zeigt, ist die Zeitentwicklung nach dem Echo identisch zu der nach dem ersten Puls. Analog zur Situation beim Hahn-Echo gilt dies jedoch nur, falls in der Zeitspanne 2τ keine nennenswerte molekulare Dynamik stattfindet. Solche Effekte, die wir in unserer Rechnung bisher nicht berücksichtigt haben, führen zu Verzerrungen der Linienform. Interessanterweise ist diese Verzerrung oft charakteristisch für die Art und die Zeitskala der Bewegung. Die Linienformanalyse wird daher gerne eingesetzt, um etwas über Bewegungsprozesse zu lernen.

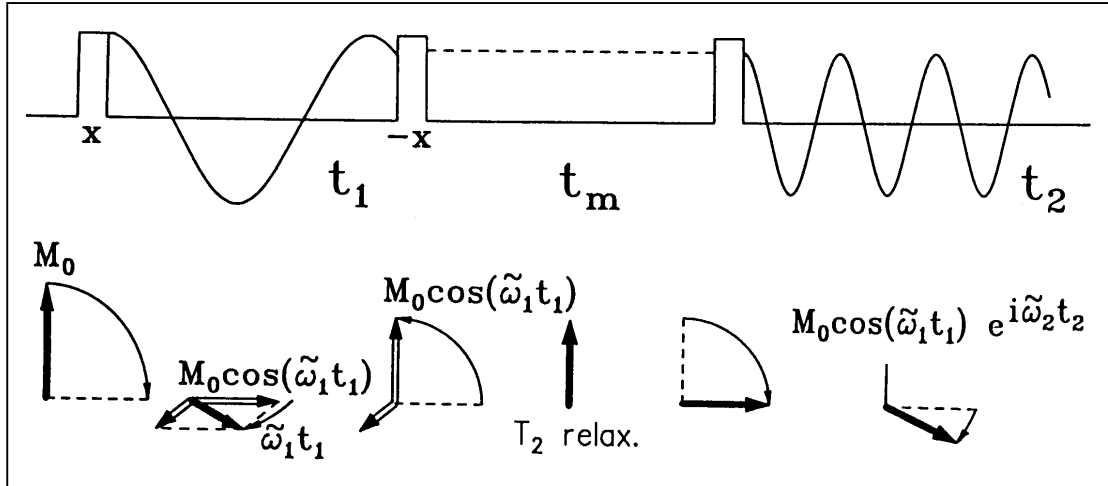
Als Beispiel sind hier Deuteronenspektren gezeigt, die für einen Dreiplatzsprung (Methylgruppenbewegung) berechnet wurden. Das obere Spektrum entspricht dem Grenzfall langsamer Bewegung, das untere dem der schnellen Bewegung. Letzteres weist daher die für diese Bewegung typische Breitenreduktion um einen Faktor 3 gegenüber dem obersten auf. Im Bereich intermediärer Zeitskalen, der ca. 4 Größenordnungen umfasst, hängt die Linienform stark von der Sprungrate k ab, die hier in Einheiten des Anisotropieparameters δ angegeben ist. Typischerweise ist δ^{-1} von der Größenordnung $1 \mu\text{s}$.



Das Festkörperecho bietet somit ein Fülle von Möglichkeiten, molekulare Bewegungsprozesse zu studieren. Zusätzlich kann man den Pulsabstand variieren. Der maximale Pulsabstand ist allerdings durch die transversale Dephasierung begrenzt. Im Festkörper ist die transversale Relaxationszeit oft nur von der Größenordnung $T_2 \approx 100 \mu\text{s}$ und manchmal noch kürzer.

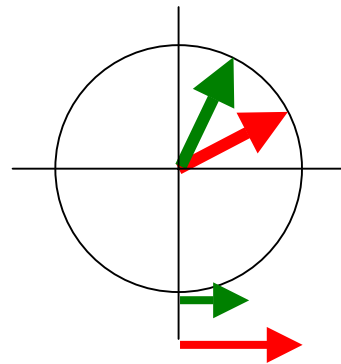
4.2.7 Stimuliertes Echo

Wenn man deutlich langsamere Prozesse studieren möchte, dann muss man das Dephasierungs- oder Defokusierungsintervall vom Rephasierungsintervall trennen. Dies

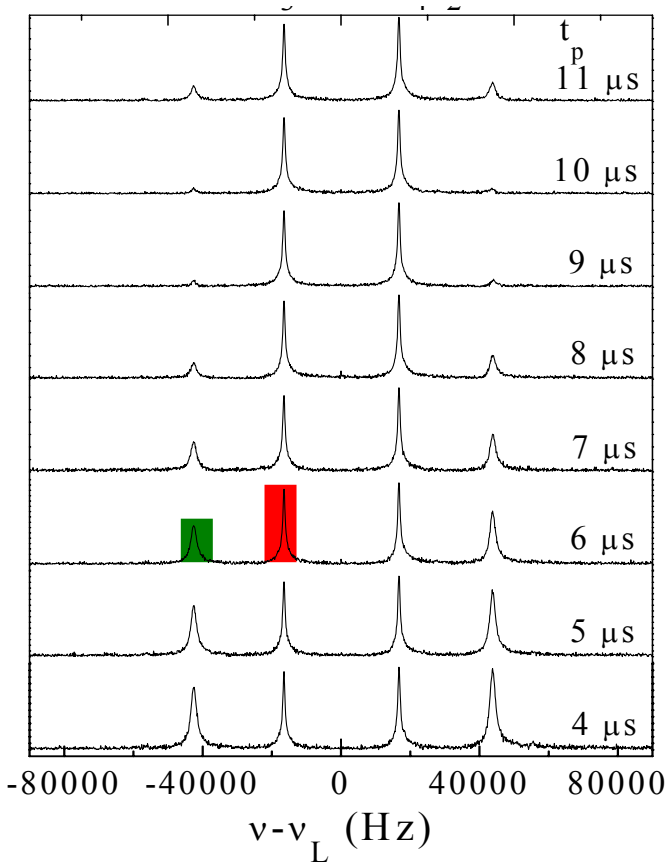


kann man erreichen, indem man den zweiten Puls (beispielsweise der Hahn-Echo-Sequenz) gewissermaßen in zwei Teile zerlegt. Die Dreipuls-Sequenz, die man dadurch erhält, ist von besonderer Bedeutung nicht nur für die Echospektroskopie, sondern insbesondere auch für die zweidimensionale Austauschpektroskopie.

Am einfachsten ist die Diskussion der Pulsfolge für einen Isochromaten (das heißt für ein Ensemble von Spins, welche die gleichen Präzessionsfrequenz aufweisen) einer Spin- $\frac{1}{2}$ -Spezies, wie z.B. ^{13}C . Zunächst wird mit einem 90° Puls transversale Magnetisierung der Amplitude M_0 erzeugt. In der Dephasierungsphase t_1 (zwischen dem ersten und zweiten Puls) entwickeln die Spins im rotierenden Koordinatensystem eine Phase $\omega_1 t_1$. Mit dem zweiten Puls kann die Sinus- oder Cosinus-Komponente eines Isochromaten, wieder in die z-Richtung geklappt werden. Dieser Puls wird daher als Speicherpuls bezeichnet, da so z.B. $M_0 \cos \omega_1 t_1$ (siehe Abbildung) in relativ langlebige longitudinale Magnetisierung überführt wird, die lediglich auf der Skala der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 zerfällt. In vielen Festkörpern liegt T_1 im Bereich von Sekunden oder ist sogar noch wesentlich länger.



Die dazu senkrechte (hier also die Sinus-) Komponente, wird durch den Puls nicht verändert und verbleibt zunächst in der xy-Ebene. In der sich anschließenden Mischzeit t_m kann diese Quermagnetisierung dephasieren, falls t_m deutlich länger als T_2 ist. Die Bedingung $T_2 \ll t_m \ll T_1$, die man so an t_m stellt, ist für viele Festkörper gut erfüllbar. Durch einen geeigneten Phasenzyklus kann man die unerwünschten Querkomponenten auch anderweitig eliminieren, so dass die untere Grenze von t_m gegen Null gehen kann.



Als Funktion der Evolutionszeit zeigt die "abgespeicherte" Magnetisierung eine Amplitudenmodulation, die beispielsweise durch $M_0 \cos \omega_1 t_1$ gegeben ist. Dies kann man direkt nachweisen, indem man mit einem dritten 90° Puls die gespeicherten Komponenten "abfragt". Dabei muss man allerdings die Mischzeit t_m so kurz wählen, dass während dieser Zeitspanne keine Austauschprozesse stattfinden können.

Als Beispiel betrachten wir hier einen $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ Einkristall, bei dem zwei Präzessionsfrequenzen $\pm\omega_A$ und $\pm\omega_B$ auftreten, d.h. zwei ^2H -Linienpaare. Diese kann man dem Aufenthalt der Deuteronen in zwei magnetisch unterscheidbaren Wasserstoffbrücken zuordnen (Qi et al., J. Chem. Phys. **117**, 10233 (2002)).

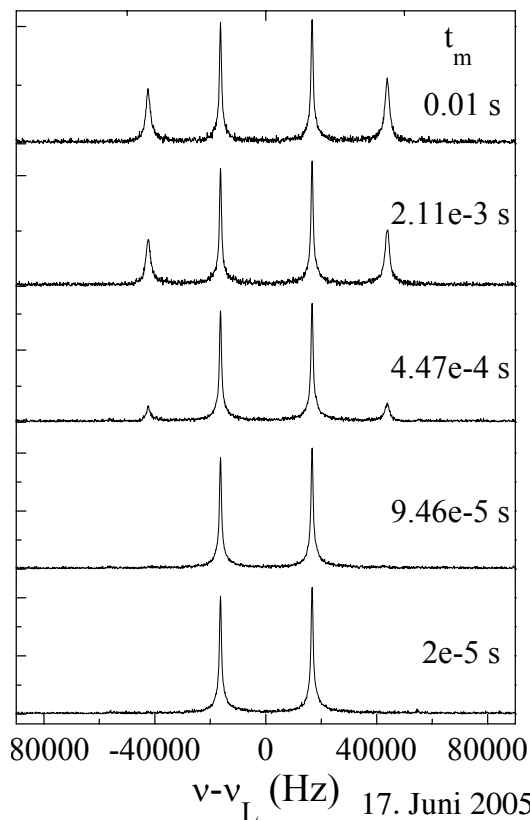
Bei einer z.B. durch $\omega_{A,B} t_1 = \pi/2$ definierten Evolutionszeit verschwindet der

Kosinus und damit eines der Linienpaare, wie man in der Abbildung für $t_1 = t_p \approx 10\mu\text{s}$ erkennt. Wählt man die Evolutionszeit entsprechend, dann kann man sehr gut studieren, was als Funktion der Mischzeit passiert.

Denn während der relativ langen Mischzeit können die Deuteronen in eine andere, vorher unbesetzte Wasserstoffbrücke hüpfen. Allgemein kann sich im Verlaufe von t_m die Umgebung der Spins und damit ihre Präzessionsfrequenz ändern. Ist $t_1 \ll t_m$ dann kann man vereinfachend annehmen, dass während der Evolutionszeit selbst keine Frequenzänderungen stattfinden.

Springt nun das Deuteron während der Mischzeit auf einen anderen Platz im Kristall, dann wird sich in der Zeit nach dem dritten Puls die entsprechende Magnetisierung mit dieser anderen Frequenz entwickeln. Eine beobachtbare Frequenzänderung ist demzufolge nicht zu beobachten, falls das Deuteron nicht oder wieder zurück zur ursprünglichen Position oder weiter auf einen magnetisch äquivalenten Platz gesprungen ist.

Finden mehr und mehr erfolgreiche (die Frequenz ändernde) Sprünge während der Mischzeit t_m statt, dann entwickelt sich nach dem dritten Puls ein immer

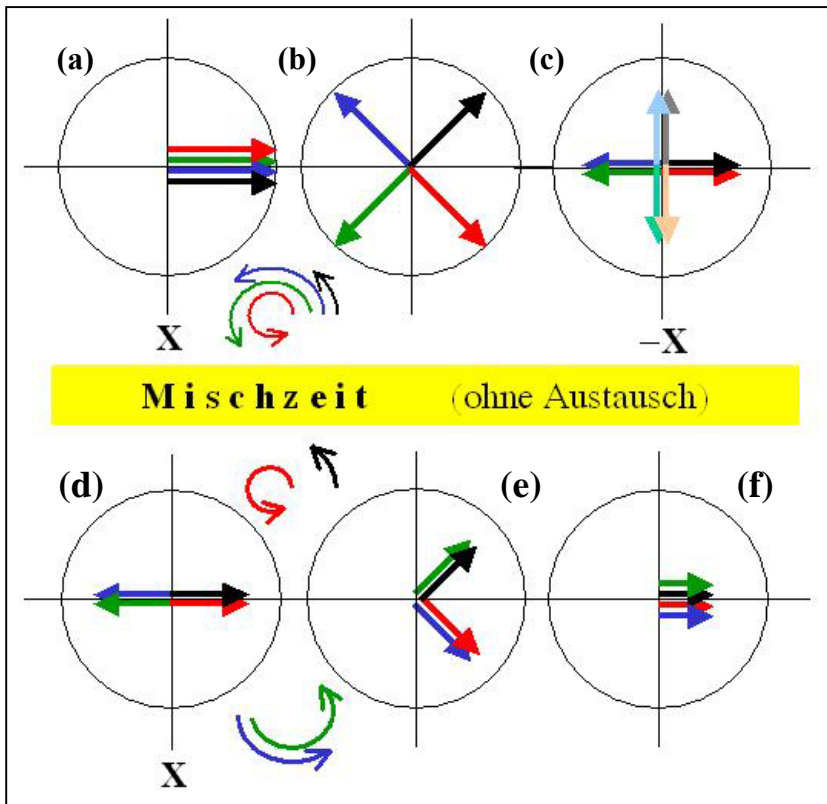


größerer Anteil der Magnetisierung mit der für $t_m \rightarrow 0$ fehlenden Frequenz.

Diese t_m -abhängige Austauschintensität ist in nebenstehenden Spektren durch das Anwachsen der äußeren Linien gut zu erkennen.

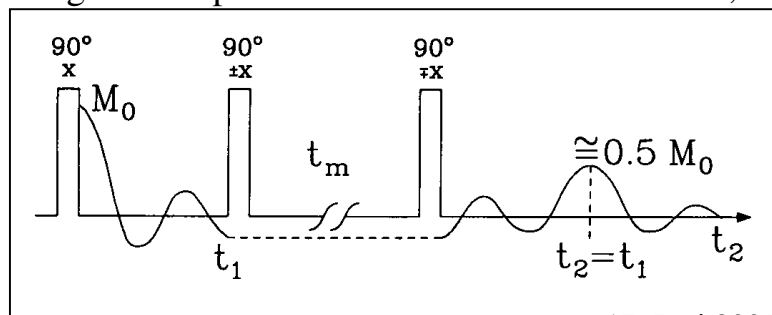
Solche Experimente sind natürlich auch auf Kristalle anwendbar, die mehr als zwei Linien (-paare) aufweisen. Um nun etwas über die Vielzahl von möglichen Austauschraten zwischen den verschiedenen Plätzen zu lernen, liegt es zunächst nahe eine Vielzahl von Versuchen durchzuführen, bei denen man jeweils eine andere Resonanzfrequenz unterdrückt. In komplizierten Systemen müsste man also eine Reihe von Experimenten durchführen, um alle Austauschraten zu bestimmen. Mit der zweidimensionalen Spektroskopie kann man dieses Ziel auf einen Schlag erreichen.

Mit diesen Experimente werden oft auch polykristalline Proben untersucht. Aufgrund des Vorhandenseins vieler unterschiedlicher Präzessionsfrequenzen wird sich für genügend lange Evolutionszeiten die transversale Magnetisierung gleichmäßig in der x-y Ebene verteilen. Wie es unter diesen Bedingungen durch die Anwendung einer Dreipulsfolge zur Bildung eines Echos kommen kann, wollen wir uns jetzt überlegen.



Wir betrachten dazu 4 repräsentative Isochromaten, die sich bis zum Ende der Evolutionszeit t_1 wie gezeigt verteilen sollen (b). Wir zerlegen die 4 Komponenten in die fett gezeichneten Anteile, die mit dem 2. Puls entlang einer Richtung senkrecht zur Papierebene gespeichert werden und einem blasen Anteil, der entlang der Drehrichtung liegt und somit in der Ebene verbleibt. Diese Querkomponenten spielen für die spätere Entwicklung keine Rolle mehr, wenn wir annehmen, dass sie während der langen Mischzeit t_m relativ rasch zerfallen (T_2 -Relaxation). Die fett gezeichneten Anteile in (c), die

jeweils $\sqrt{1/2} \cos \omega t_1$ der anfänglichen Magnetisierung betragen, sind nach dem 2. Puls longitudinal. Daher sind sie nur der sehr langsamen Spin-Gitter-Relaxation unterworfen, die wir hier vernachlässigen wollen. Wir nehmen zunächst außerdem an, dass während der Mischzeit kein Austausch stattfindet. Dann werden mit dem 3. Puls die abgespeicherten Isochromaten in die Nachweisebene ge-



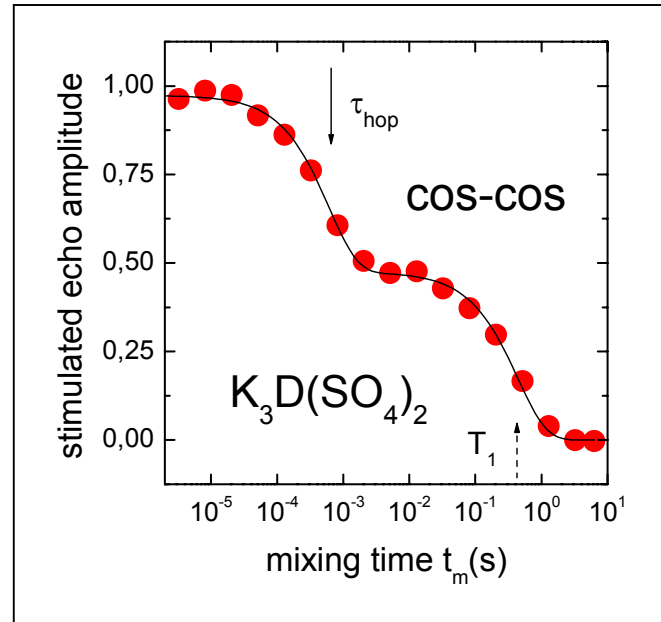
klappt (d) und können anschließend rephasieren (e). In der Abwesenheit von frequenzändernden Austauschprozessen bedeutet dies, dass sich die Spins nun mit der gleichen Präzessionsfrequenz entwickeln wie in der 1. Evolutionsphase. Nach der Zeit $t_2 = t_1$ ergibt sich dann ein Echo für die cos-Komponenten, welches stimulierte Echo genannt wird. Die darin enthaltene Magnetisierung (hier nach rechts zeigend) ist nur halb so groß wie die ursprüngliche.

Die andere Hälfte der Magnetisierung steckt in dem hier nicht ausgewerteten sin-sin-Anteil, der in einem separaten Experiment ermittelt werden kann. Wegen

$$\langle \sin\omega_1 t_1 \sin\omega_2 t_2 \rangle = \langle \sin^2\omega t \rangle = \frac{1}{2} \langle 1 - \cos 2\omega t \rangle = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \langle \cos 2\omega t \rangle = \frac{1}{2}$$

ist auch hier die maximale Echohöhe gleich $M_0/2$. Der Gleichung sieht man an, dass im stimulierten Echo nicht nur unter den speziellen, in der Abbildung skizzierten Umständen lediglich die Hälfte der ursprünglichen Magnetisierung steckt. Treten Austauschprozesse auf, hier also eine Translationsbewegung der Deuteronen, dann wird die Echohöhe sowohl beim cos-cos als auch beim sin-sin Experiment weiter auf der Zeitskala reduziert, die der inversen Austauschrate $1/k$, d.h. der Korrelationszeit τ entspricht. Um die mittlere Korrelationszeit zu bestimmen, reicht es jetzt, lediglich die Echohöhe als Funktion der Mischzeit zu erfassen.

Als Beispiel ist wieder ein Deuteronenleiter gewählt. Der hier bei ca. 1 ms zu sehende Abfall des auf den Anfangswert (d.h. bei $t_m \rightarrow 0$) normierten Signals rührt von der Deuteronenleitfähigkeit her: Diese translatorischen Sprungprozesse führen zu einer Änderung der NMR-Frequenzen innerhalb ihrer stationären Verteilung und die Refokussierung ist nicht mehr vollständig. Bei ca. 10 ms ist das Signal auf ca. die Hälfte des Anfangswertes abgefallen. Das bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit ein Deuteron in einer der beiden unterscheidbaren Wasserstoffbrücken zu finden gleich 0.5 ist. Man spricht daher auch von einem effektiven 2-Platz-Sprung.



Der Abfall zu längeren Zeiten hin hat einen trivialen Grund: Die als longitudinale Komponente während t_m gespeicherte Magnetisierung zerfällt schließlich mit der Spin-Gitter-Relaxationszeit. Diese kann man natürlich auch in einem unabhängigen Experiment bestimmen und die stimulierten Echo-Daten entsprechend korrigieren.

Bei der Deuteronen-NMR treten neben der oben durch Pfeile dargestellten Magnetisierung noch weitere unerwünschte Komponenten auf, die aber durch einen Phasenzyklus eliminiert werden können. Darauf wollen wir hier nicht eingehen.

Wir können die Ausdrücke für die stimulierten Echo-Signale $\langle \cos\omega_1 t_1 \cos\omega_2 t_2 \rangle$ und $\langle \sin\omega_1 t_1 \sin\omega_2 t_2 \rangle$ mit $t_1 = t_2 = t_e$ zusammenfassen zu $S(t_p, t_m) \sim \langle \exp(i\omega_1 t_e) \exp(-i\omega_2 t_e) \rangle$.

Das Minuszeichen bringt hier auf anschauliche Weise die Refokussierung zum Ausdruck: man erkennt sofort, dass für $\omega_1 = \omega_2$ keine Echoabschwächung auftritt. Einen allgemeineren Ausdruck erhält man, wenn man für die in einer Evolutionsperiode sich im rotierenden System entwickelnde Phase schreibt:

$$\Phi(t, t_e) = \int_t^{t+t_e} \omega(t') dt'.$$

Wir haben damit die oben implizierte Forderung nach einer Konstanz der Präzessionsfrequenzen während den Evolutionszeiten t_e fallen gelassen. Damit ist klar, dass sich das stimulierte Echo als eine Zwei-Zeit-Phasenkorrelationsfunktion formulieren lässt

$$S(t_e, t_m) \sim \langle \exp[i\Phi(0, t_e)] \exp[-i\Phi(t_m, t_e)] \rangle.$$

Diese allgemeine Formulierung ist auch für die Beschreibung der Vorgänge in inhomogenen Magnetfeldern sehr nützlich.