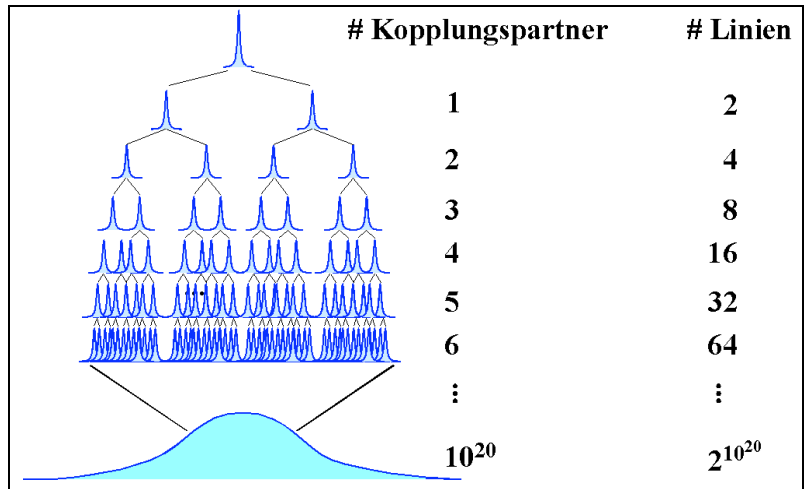


4.5 Multipuls NMR

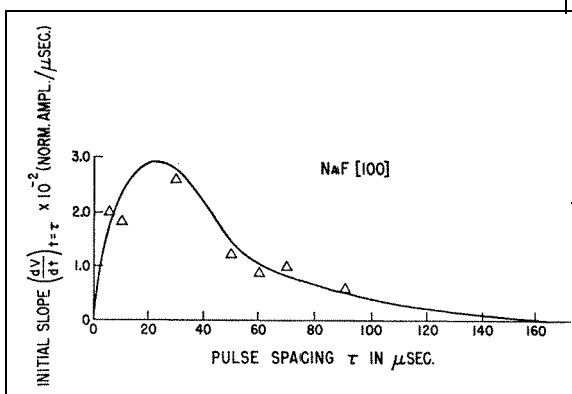
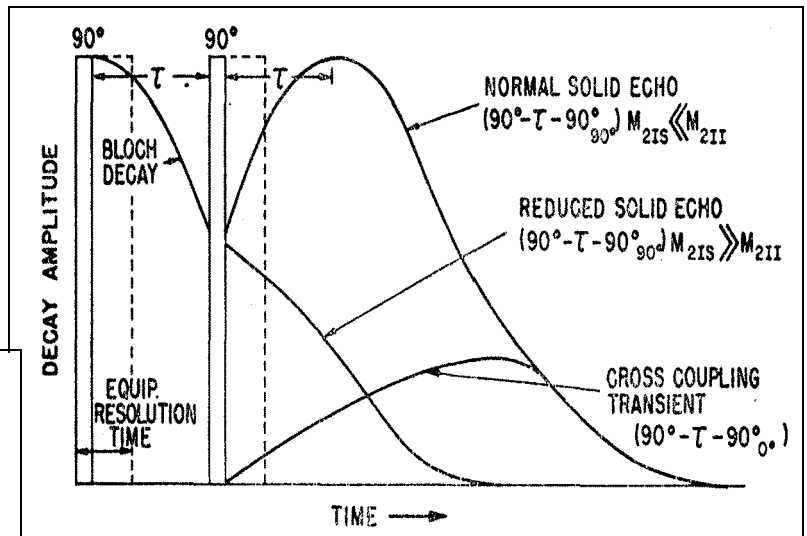
4.5.1 Dipolare Linienverbreiterung im Festkörper

Kopplungen zwischen Spins führen zu einer Aufspaltung von Resonanzlinien. Bei N Kopplungspartnern beträgt die Zahl der Resonanzlinien im Allgemeinen 2^N . Da in einem Festkörper alle Spins miteinander gekoppelt sind wird die Zahl der Linien so groß dass sie nicht mehr aufgelöst werden können.



Um die Verbreiterung zu eliminieren und damit schwächere Wechselwirkungen sichtbar zu machen kann man versuchen, die Kopplung durch ein Echo zu refokussieren. Man kann theoretische und experimentell leicht beweisen, dass ein Hahn Echo dafür nicht verwendet werden kann, weil die Kopplung als bilinearer Term unter einer 180 Grad Rotation invariant ist.

1965 zeigte Mansfield (P. Mansfield, 'Multiple-Pulse Nuclear Magnetic Resonance Transients in Solids', Phys. Rev. 137, A961 (1965).), dass man die Dipolkopplung durch einen 90 Grad Puls anstelle des 180 Grad Pulses refokussieren kann.

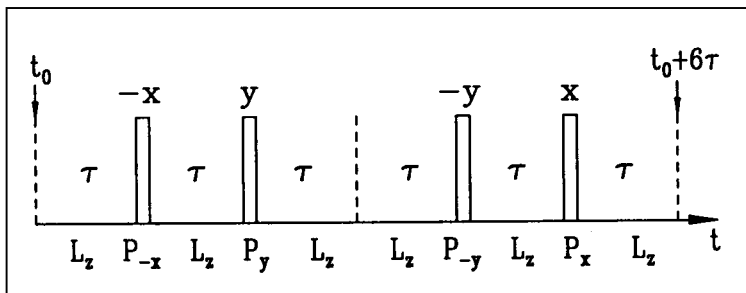


Allerdings können diese „Solid-Echos“ oder dipolaren Echos nur beobachtet werden solange der Abstand zwischen den beiden Pulsen kurz ist – etwa von der Größe der Zerfallszeit des FID's. Den Grund dafür kann man qualitativ relativ

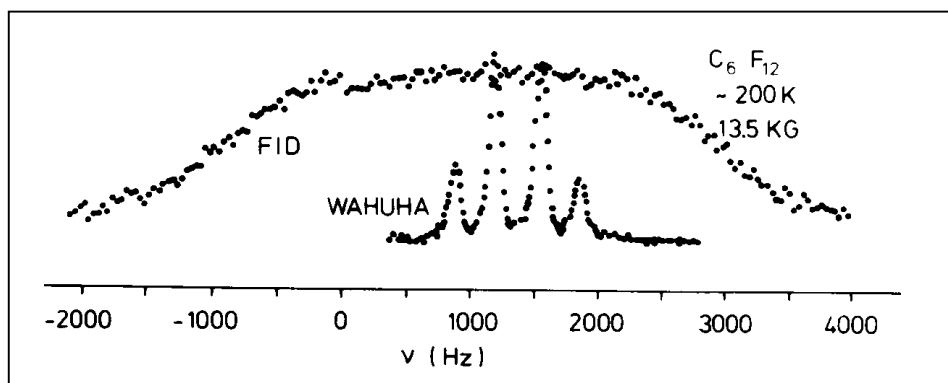
leicht verstehen: Das Refokussieren funktioniert nur so lange wie die Spins ihre Orientierung beibehalten. Im Festkörper finden aber ständig sogenannte Flip-Flop Prozesse statt, bei denen benachbarte Spins gleichzeitig ihre Ausrichtung ändern. Dadurch wird das lokale Feld ihrer weiteren Kopplungspartner gestört und eine Refokussierung unmöglich.

4.5.2 Mittelung im Spinraum: 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 Festkörperechosequenz 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 ange deuteten "Fenstern" bei $n \cdot 6\tau$ aufnimmt.



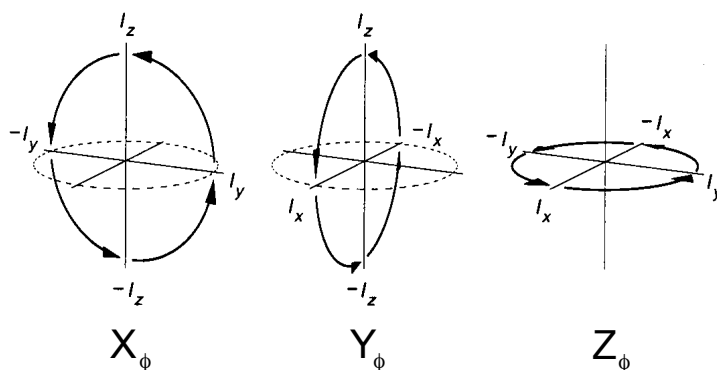
Durch Fouriertransformation des so stroboskopisch detektierten Signals kann man Spektren erhalten, die deutlich schmaler sind als FID-Spektren.



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

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

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.

4.5.3 Effektiver Hamiltonoperator

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

$$\hat{U}(6\tau) = \hat{L}_z \hat{L}_y \hat{L}_x \hat{L}_x \hat{L}_y \hat{L}_z$$

$$= \exp(-i \hat{H}_z \tau) \exp(-i \hat{H}_y \tau) \exp(-i \hat{H}_x \tau) \exp(-i \hat{H}_x \tau) \exp(-i \hat{H}_y \tau) \exp(-i$$

$\hat{H}_z \tau)$ 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

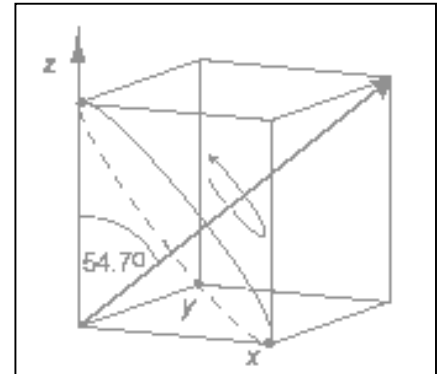
$$\overline{\hat{H}}_D = \frac{1}{6} (\hat{H}_z + \hat{H}_y + \hat{H}_x + \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z) = \frac{1}{3} (\hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z) = 0$$

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

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

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

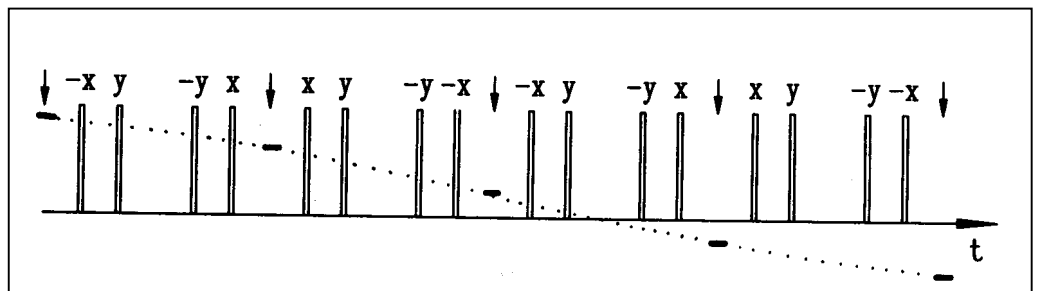


4.5.4 Skalierung und effektives Feld

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 WAHUHA 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 komplexeren Pulsfolgen, z. B. mit der

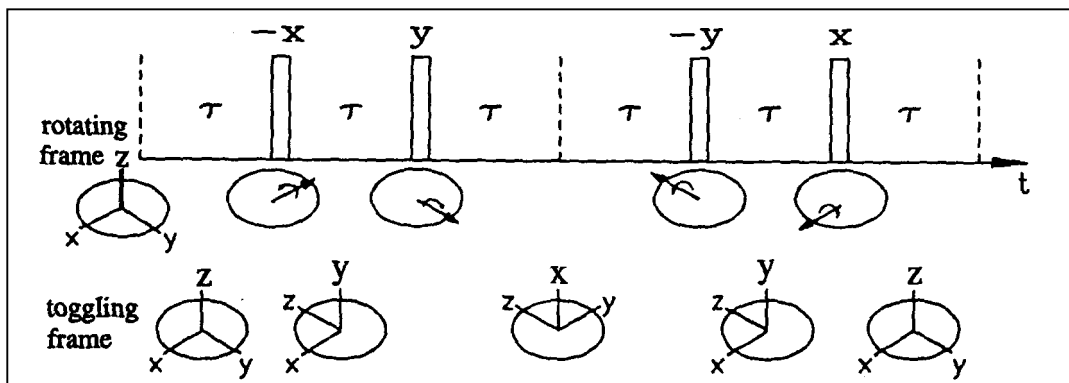


hier (zwei Mal) gezeigten von Mansfield, Rhim, Elleman und Vaughan (MREV-8), kann man auch noch Effekte höherer Ordnung eliminieren. Die dazu gehörende Rechnung wird üblicherweise im Rahmen der Average Hamiltonian Theory durchgeführt, auf die wir hier aber nicht eingehen (Haeberlen, High-Resolution NMR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

4.5.5 Kippende und doppelt rotierende Koordinatensysteme

Betrachtet man die Vorgehensweise bei der Behandlung der WAHUA-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

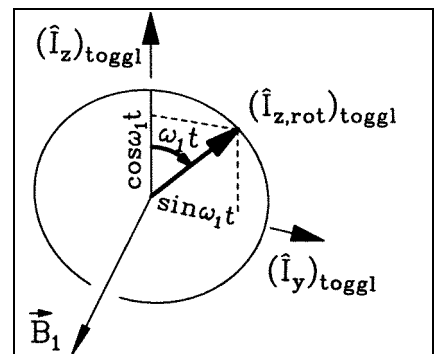
$$\bar{\hat{H}}_T = \frac{1}{6}(\hat{H}_z + \hat{H}_y + \hat{H}_x + \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z).$$

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 "toggling 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 "toggling 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 Hochfrequenzeinstrahlung ist der gemittelte Hamiltonoperator

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

4.5.6 Spin-Lock

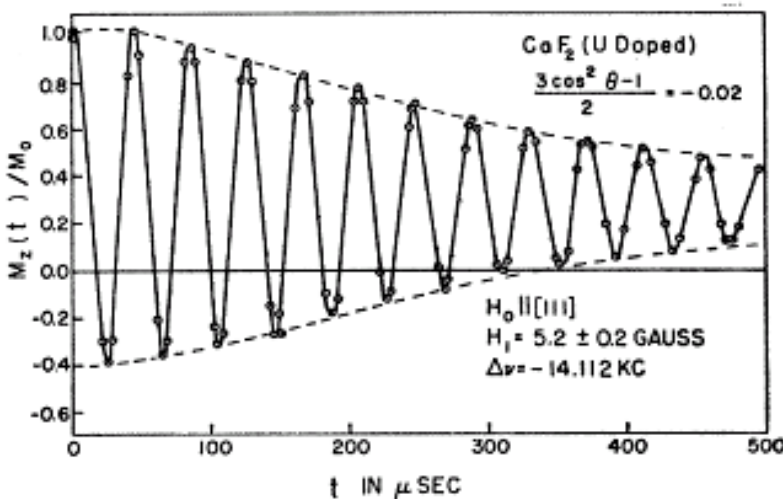
Den Fall der permanenten Einstrahlung eines Hochfrequenzfeldes haben wir bereits in Kapitel 2.5.5 betrachtet. Dieses Hochfrequenzfeld führt im rotierenden Koordinatensystem, je nach Resonanzoffset $\Delta\omega$ zu einem effektiven Feld, das den Winkel $\Theta = \tan^{-1}(\omega_1/\Delta\omega)$ mit der Achse des äußeren Magnetfeldes einschließt. Die Stärke des effektiven Feldes ist durch

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

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

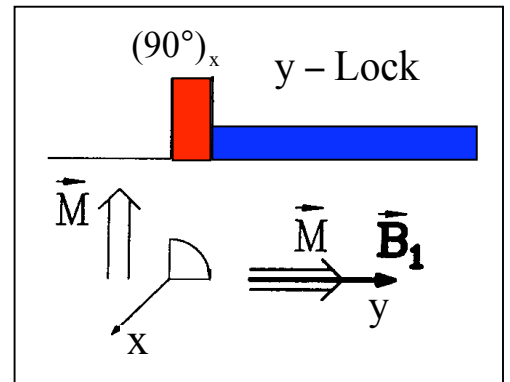
vom Rang 2, sich ebenfalls mit dem 2. Legendrepolynom transformieren. Dies gilt nur, falls die Quantisierungsachse durch das effektive Feld festgelegt wird, das RF-Feld also entsprechend stark ist. In diesem Fall schreibt sich der Säkularanteil der Dipolwechselwirkung im doppelt rotierenden Koordinatensystem als

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

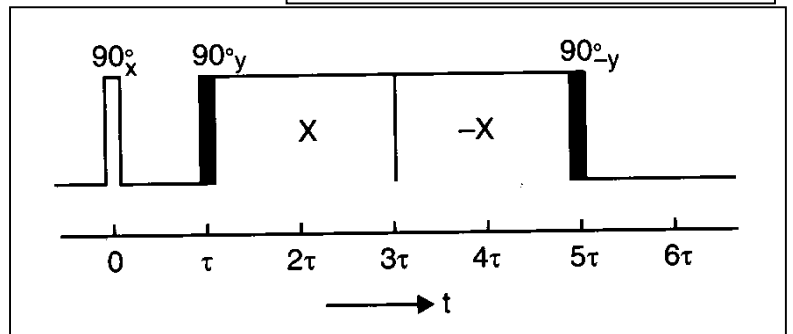
Strahlt man resonant (d.h. mit $\Delta\omega = 0$) und kontinuierlich in y-Richtung ein, dann ist $\Theta = 90^\circ$ und das effektive Feld zeigt ebenfalls in y-Richtung. Mit $P_2(\cos 90^\circ) = -1/2$ kann man den effektiven Hamiltonoperator als $-1/2 \hat{H}_{y,\text{rot}}^{(1)}$ schreiben.

Man kann damit eine kontinuierliche HF-Einstrahlung benutzen, um eine dipolare Dephasierung einer zuvor in der y-Richtung erzeugten Magnetisierung M zu verhindern. Bedingung ist, dass das effektive Feld 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, $-1/2 \hat{H}_{x,\text{rot}}^{(1)}$, 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.