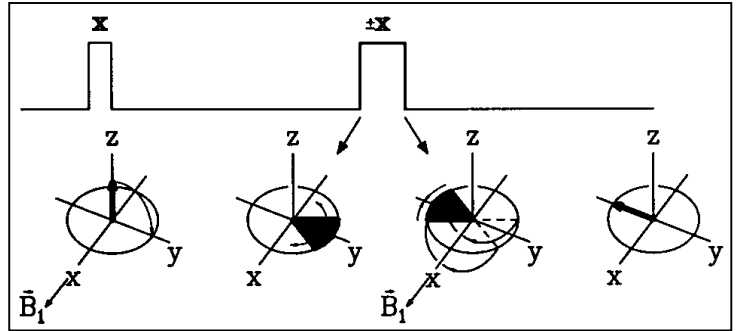


4. Echo-Experimente

4.1 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

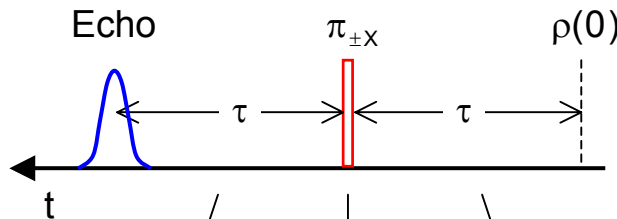
$$\hat{H}_Z = \omega \hat{I}_z$$



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

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

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



$$\begin{aligned} \hat{U}(2\tau) &= \exp(-i\omega\hat{I}_z\tau) \exp(i\pi\hat{I}_x) \exp(-i\omega\hat{I}_z\tau) \underbrace{\exp(-i\pi\hat{I}_x) \exp(i\pi\hat{I}_x)}_{\hat{1}} \\ &= \underbrace{\exp(-i\omega\hat{I}_z\tau) \exp(-i\omega(-\hat{I}_z)\tau)}_{\hat{1}} \exp(i\pi\hat{I}_x) \\ &= \hat{1} \exp(i\pi\hat{I}_x) \end{aligned} \quad (\text{Schritt } *)$$

Die anfängliche Dichtematrix nach einem 90° Puls beliebiger Phase kann als Überlagerung von I_x und I_y geschrieben werden. Wir betrachten die Fälle getrennt.

a) $\hat{\rho}(0) = \hat{I}_x \quad \hat{\rho}(2\tau) = \exp(i\pi\hat{I}_x) \hat{I}_x \exp(-i\pi\hat{I}_x) = +\hat{I}_x$

Dies entspricht einer Rotation von \hat{I}_x um die x-Achse. Insgesamt ist also $\hat{\rho}(2\tau) = \hat{\rho}(0)$.

b) $\hat{\rho}(0) = \hat{I}_y \quad \hat{\rho}(2\tau) = \exp(i\pi\hat{I}_x) \hat{I}_y \exp(-i\pi\hat{I}_x) = -\hat{I}_y$

Dies entspricht einer Drehung von \hat{I}_y um $+180^\circ$. Damit ist $\hat{\rho}(2\tau) = -\hat{\rho}(0)$.

Wir hätten das selbe Ergebnis erhalten, wenn wir eine Drehung um -180° ausgeführt hätten, d.h. bei Inversion der Phase des zweiten Pulses.

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.

4.2 Festkörper-Echo

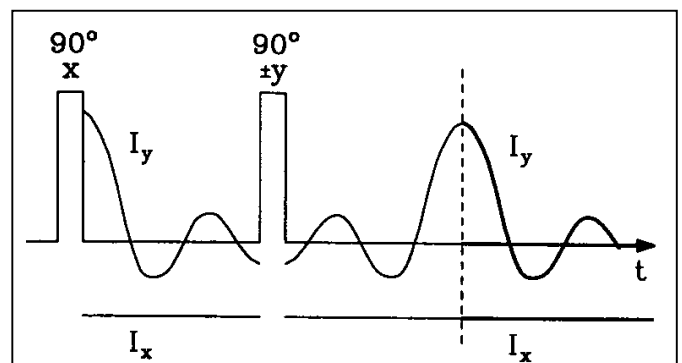
Das "solid echo" ist nützlich für die Refokussierung von Wechselwirkungen, die bilinear in homonuklearen Spinoperatoren sind. Ein wichtiges Beispiel ist der Säkularanteil der Dipolwechselwirkung

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

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

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

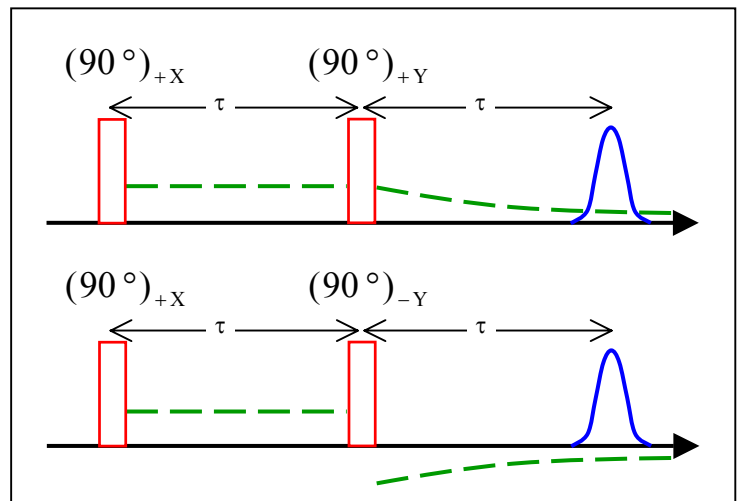
Die Magische Null liefert $\hat{K}_y = -(\hat{K}_x + \hat{K}_z)$ und damit den Propagator

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

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.

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

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 Phasalternation 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 Magnetisie-



rung; es verbleiben noch longitudinale Anteile. Diese **unerwünschten** Komponenten 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 Echosignale addieren, heben sich die FID-Beiträge weg. Dies ist ein einfaches Beispiel eines Phasenzyklus. Phasenzyklen werden generell eingesetzt um unerwünschte Signalbeiträge zu eliminieren.

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 Vertauschungen nicht mehr statthaft wären. Wenn man jedoch nur kleine Zeiten τ betrachtet, dann kann man die Exponentialoperatoren entwickeln

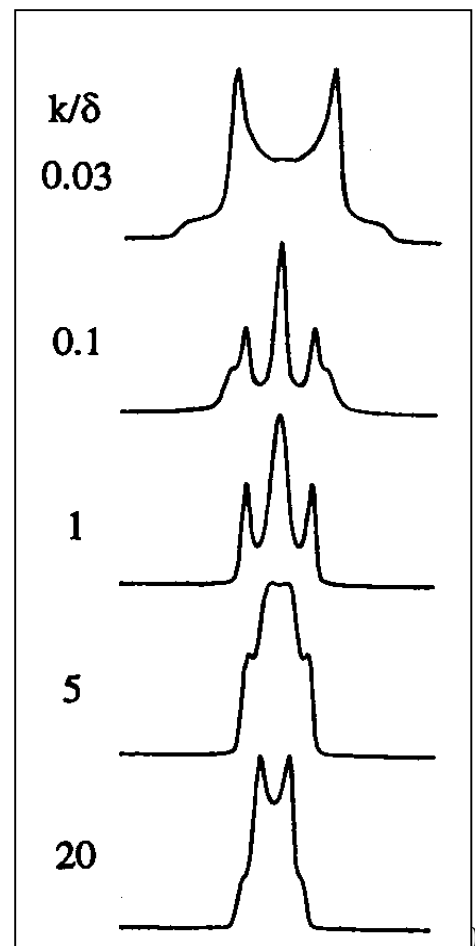
$$e^{A\tau} e^{B\tau} = (1 + A\tau + \dots)(1 + B\tau + \dots) = 1 + (A + B)\tau + \dots \approx e^{(A+B)\tau}$$

Diese Näherung impliziert, dass man sich im Experiment auf kleine Zeiten beschränken muss. Konkret sollte bei einer dipolaren Kopplung von 20 kHz der Pulsabstand $\tau < 1/20$ kHz = 50 μ 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.

Wie unsere Rechnung zeigt, ist die Zeitentwicklung nach dem Echo identisch zu der nach dem ersten Puls. Analog zu der 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. Dieses Verfahren 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; es weist daher die für diese Bewegung typische Breitenreduktion um einen Faktor 3 auf. Im Bereich intermediärer Zeitskalen, der ca. 4 Größenord-



nungen 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 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.

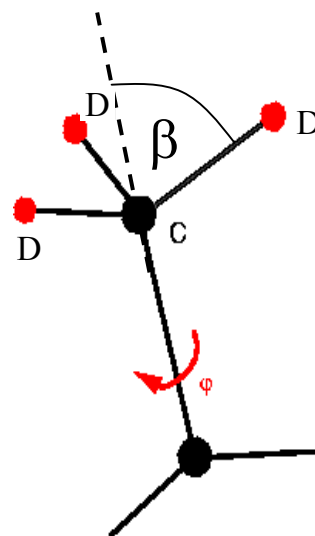
4.3 Bewegungsverschmälerte Pulverspektren

Bei den oben besprochenen Beispielen verbleibt im Grenzfall schnellen Austausches $\Delta\omega \tau \ll 1$ nur eine einzige Linie. Den Kollaps in eine einzige Resonanzlinie findet man allerdings nur in einfachen Fällen. Insbesondere in der NMR-Spektroskopie von Substanzen, die durch anisotrope innere Bewegungen gekennzeichnet sind, gibt häufig noch Zwischenformen, die weder dem "starrten" noch dem vollständig "ausgemittelten" Einlinien-Spektrum entsprechen. Dann kann meist nicht nur etwas über die Zeitskala erfahren, sondern sogar über den Typ der Bewegung.

Als Beispiel betrachten wir $-\text{CD}_3$ Methylgruppen, die sich um ihre jeweiligen dreizähligen Symmetrieachsen drehen können. Diese Achsen selbst werden sich in einem ansonsten starren Festkörper nicht bewegen. Ist bei tiefen Temperaturen die Methylgruppenrotation ausgefroren und sind die Symmetrieachsen zufällig verteilt, dann resultiert ein Pake-förmiges Spektrum. Aus dessen Breite und Form kann die Quadrupolkopplung bestimmt werden, die wir hier mit δ bezeichnen.

Erhöht man die Temperatur, so dass sich die Methylgruppen schnell um die immer noch als ortsfest angenommenen dreizähligen Achsen drehen, dann resultiert ein axialsymmetrischer Kopplungstensor $\langle \underline{\sigma} \rangle = \sum_i p_i \underline{\sigma}_i$. Von diesem gemittelten Tensor müssen wir nun die Eigenwerte bestimmen, um herauszufinden welches Spektrum daraus resultiert. Da eine Rotationsbewegung die Komponenten entlang der Drehachse invariant lässt, ist somit aus Symmetriegründen klar, dass eine der Hauptachsen mit der Rotationsachse zusammenfallen muss. Außerdem ist bei einer $N (>2)$ zähligen Bewegung keine dazu senkrechte Achse ausgezeichnet, falls alle N Lagen gleich stark populiert sind. Deshalb muss der gemittelte Tensor axialsymmetrisch sein.

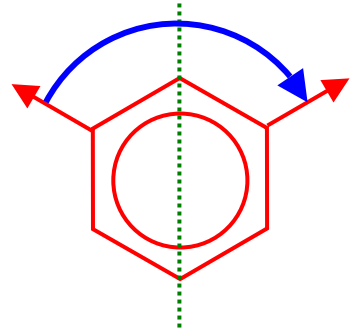
Um die gemittelte Kopplung $\langle \delta \rangle$ zu berechnen, kann man von einem Tensor starten, dessen größte Hauptachse (entsprechend der Kopplung δ) entlang der Symmetrieachse orientiert ist. Bringt man einen Tensor 2. Stufe in eine dazu um den Winkel β verdrehte Orientierung, so transformiert sich sein größter Hauptwert gemäß



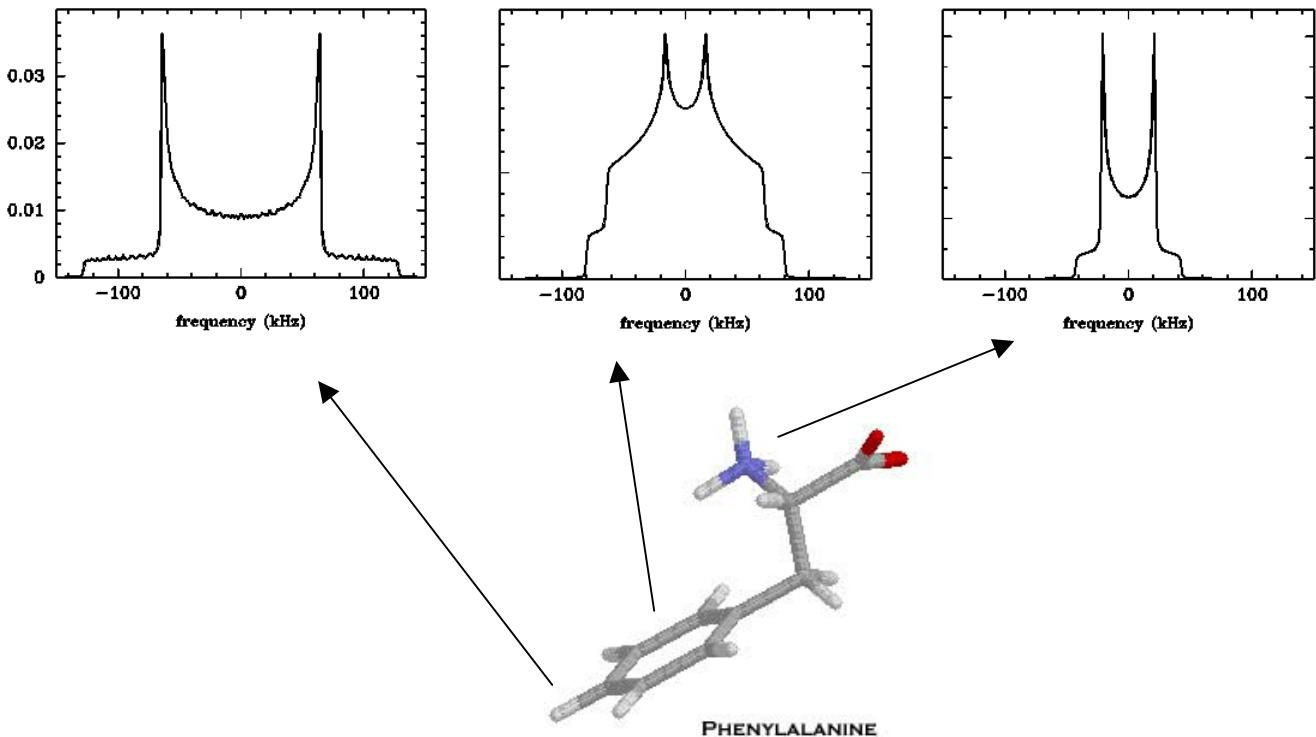
$$\langle \delta \rangle = \delta \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1)$$

wobei die Forderung $\eta = 0$ bereits berücksichtigt ist. Aus experimentellen Spektren kann man somit den genauen Wert des Öffnungswinkels β ermitteln. Man findet häufig, dass β in der Nähe von $70,5^\circ$ liegt, was gegenüber dem starren Spektrum einer Reduktion der Breite um einen Faktor 3 entspricht. Es muss allerdings betont werden, dass anhand des Spektrums alleine nicht entschieden werden kann, ob beispielsweise eine dreizählige oder eine sechszählige Rotation vorliegt, da diese Information bei der Berechnung von $\langle \delta \rangle$ nicht eingeht.

Für den Fall $N = 2$ wollen wir hier eine Phenylengruppe betrachten. Bei einem 180° Flip dieser Gruppe ändert sich die Orientierung eines Tensors (durch rote Pfeile gekennzeichnet) um typischerweise 120° , der Öffnungswinkel beträgt demnach $\beta = 60^\circ$. Ist der Ausgangstensor axialsymmetrisch, dann können wir $\langle \delta \rangle$ wie oben berechnen.



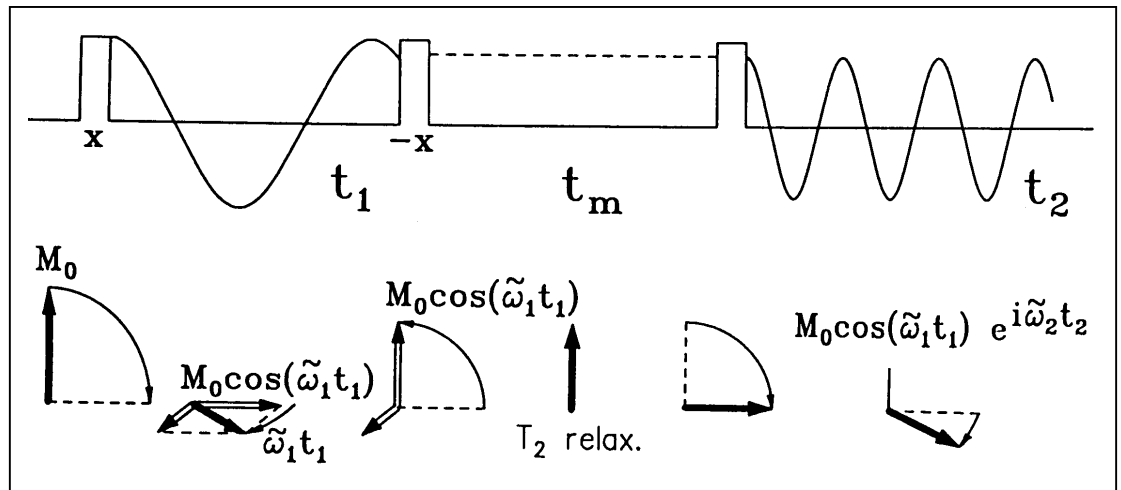
Während die in der Molekülebene liegenden Komponenten des gemittelten Tensors von β abhängen, ist das für die dazu senkrechten Anteile nicht der Fall. Damit ist $\langle \sigma \rangle$ im allgemeinen nicht axialsymmetrisch. Unten sind Spektren dargestellt, die mit den für Deuterone in C-D Bindungen typischen Ausgangsparametern $\delta = 2\pi \times 128$ kHz und $\eta = 0$ mit Hilfe des NMR-Weblab berechnet wurden. Wer dies nachvollziehen oder andere Fälle ausprobieren möchte, findet dazu unter der Adresse www.mpip-mainz.mpg.de/weblab41/weblab.html ein nützliches Programm. Dargestellt sind ein starres Spektrum, ein Phenylenflipspektrum und ein Methylgruppenspektrum.



Erst wenn die Symmetrieachsen selbst eine isotrope Bewegung ausführen, mittelt sich die effektive Kopplung zu Null. Es soll noch darauf hingewiesen werden, dass dafür die Bewegung nicht völlig isotrop sein muss. Der gemittelte Tensor verschwindet bereits, für eine schnelle kubische Bewegungen (die Tensoren springen zwischen den 3 Raumrichtungen hin und her) oder tetraedrische Bewegungen, falls die beteiligten Orientierungen alle gleich stark besetzt sind.

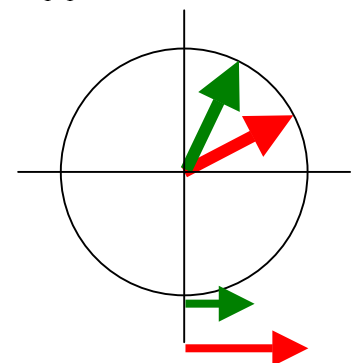
4.4 Stimuliertes Echo

Wenn man deutlich langsamere Prozesse studieren möchte, dann muss man das Dephasierungsintervall vom Rephasierungsintervall trennen. Dies kann man erreichen,

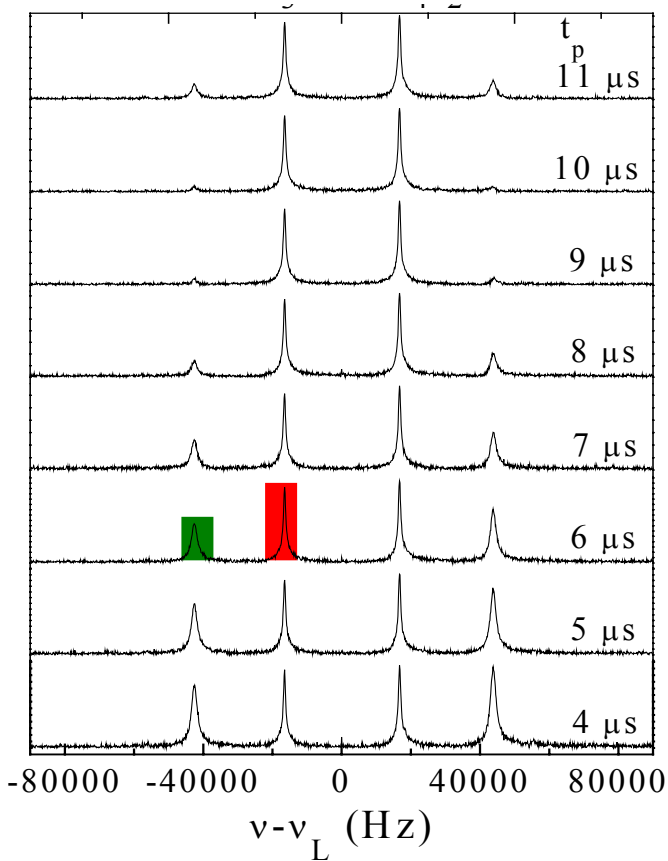


indem man den zweiten Puls (beispielsweise der Hahn-Echo-Sequenz) gewissermaßen in zwei Teile zerlegt. Die Dreipuls-Sequenz, die man dadurch erhält, ist von besonderer Bedeutung nicht nur für die Echospektroskopie, sondern insbesondere auch für die zweidimensionale Austauschpektroskopie.

Am einfachsten ist die Diskussion der Pulsfolge für einen Isochromaten (das heißt für ein Ensemble von Spins, welche die gleichen Präzessionsfrequenzen aufweisen) einer Spin- $1/2$ -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 den 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.



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 so wählen, dass während dieser Zeitspanne kein "chemischer" Austausch stattfindet.

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)).

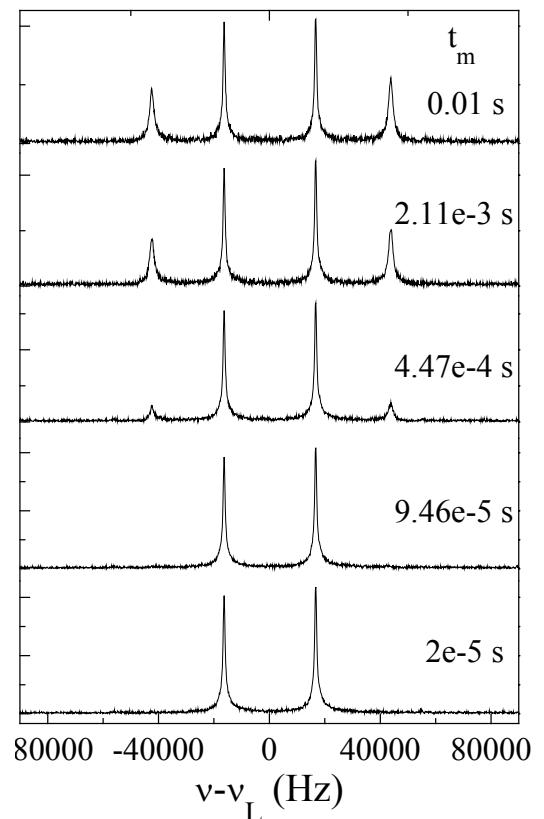
Bei einer z.B. durch $\omega_{A,B} t_1 = \pi/2$ definierten Evolutionszeit verschwindet der Kosinus

und damit eines der Linienpaare. 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.

Hat nun ein Sprung stattgefunden, 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.

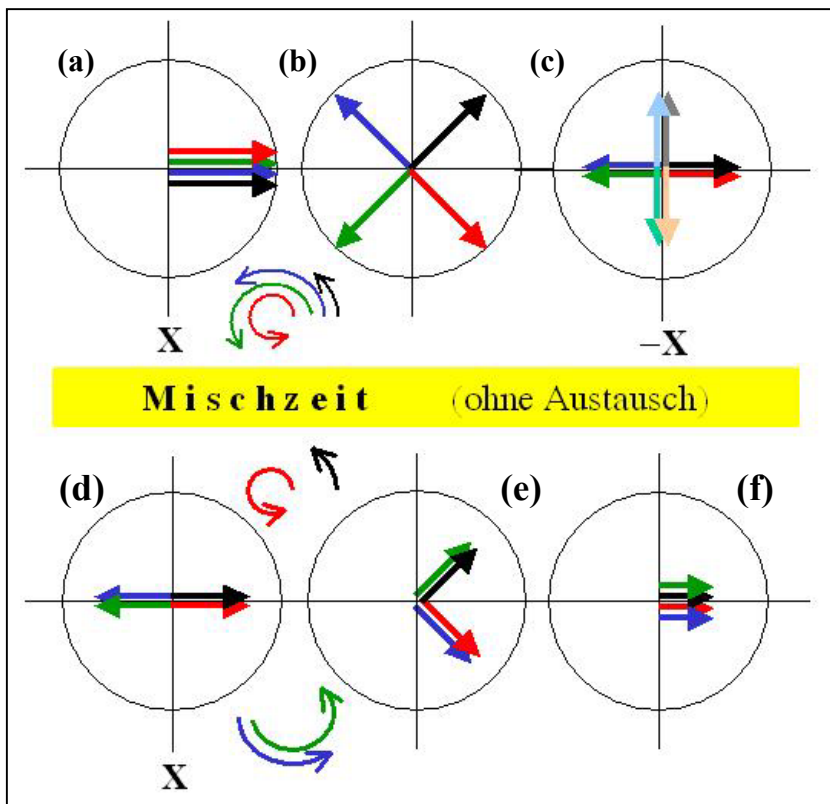
Finden mehr und mehr erfolgreiche (die Frequenz ändernde) Sprünge während der Mischzeit t_m statt, dann entwickelt sich nach dem dritten Puls ein immer größerer Anteil der Magnetisierung mit der für $t_m \rightarrow 0$ fehlenden Frequenz.



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

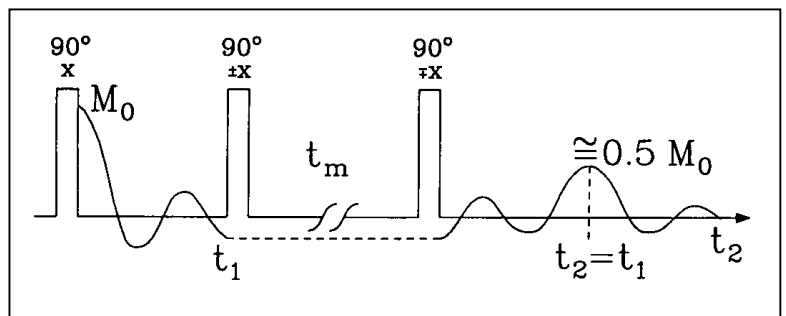
Solche Experimente sind natürlich auch auf Kristalle anwendbar, die mehr als zwei Linien (-paare) aufweisen. Um nun etwas über die Vielzahl von möglichen Austauschraten zwischen den verschiedenen Plätzen zu lernen, liegt es zunächst nahe eine Vielzahl von Versuchen durchzuführen, bei denen man jeweils 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, wie wir noch sehen werden.

Diese Experimente können auch auf polykristalline Proben angewendet werden. Dann 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 fetten Anteile, die mit dem 2. Puls senkrecht zur Papierebene gespeichert werden und einem blassen Anteil, der entlang der Drehrichtung liegt und somit in der Ebene verbleibt. Diese Querkomponenten spielen keine Rolle mehr, weil wir annehmen, dass sie während der Mischzeit t_m relativ rasch zerfallen (T_2 -Relaxation). Die fetten Anteile in (c), die jeweils $\sqrt{1/2} \cos \omega t_1$ der anfänglichen Magnetisierung betragen sind nach dem 2. Puls longitudinal

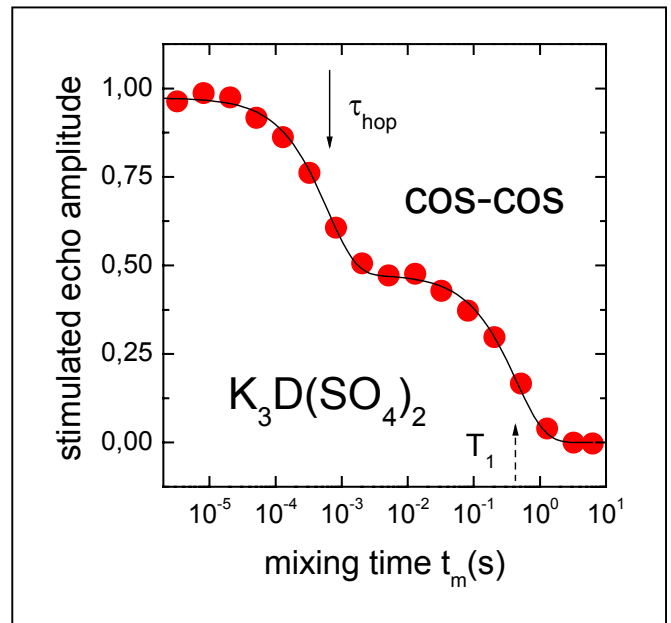
und sind nur der sehr langsamen Spin-Gitter-Relaxation unterworfen, die wir hier vernachlässigen wollen. Wir nehmen zunächst außerdem an, dass während der Mischzeit kein Austausch stattfindet. Dann werden mit dem 3. Puls die abgespeicherten Isochromaten in die Nachweisebene geklappt (d) und können anschließend rephasieren (e). In der Abwesenheit von chemischem Austausch bedeutet dies, dass die sich die Spins mit der gleichen Präzessionsfrequenz entwi-



ckeln 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 wegen $\sqrt{1/2} \cos\omega t_1 \sqrt{1/2} \cos\omega t_2$ nur halb so groß wie die ursprüngliche. Der Faktor $1/2$, der hier auftaucht sieht hier relativ speziell aus, da wir willkürlich vier bestimmte Isochromaten gewählt haben.

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 $M_0/2$. Tritt chemischer Austausch auf, dann wird die Echohöhe sowohl beim \cos - \cos als auch beim \sin - \sin Experiment 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 durch die Zeiger dargestellten Magnetisierung noch weitere unerwünschte Komponenten auf, die aber durch einen Phasenzzyklus eliminiert werden können. Darauf wollen wir hier nicht eingehen.

Bei der Deuteronen-NMR treten neben der durch die Zeiger dargestellten Magnetisierung noch weitere unerwünschte Komponenten auf, die aber durch einen Phasenzzyklus 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:

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

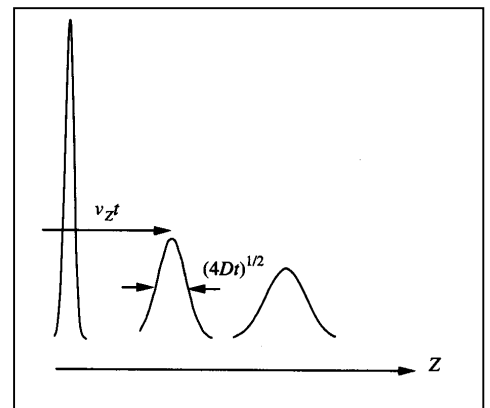
Wir haben damit die oben implizierte Forderung nach einer Konstanz der Präzessionsfrequenzen während den Evolutionszeiten t_e fallen gelassen. Damit ist klar, dass sich das stimulierte Echo als eine Zwei-Zeit-Phasenkorrelationsfunktion formulieren lässt

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

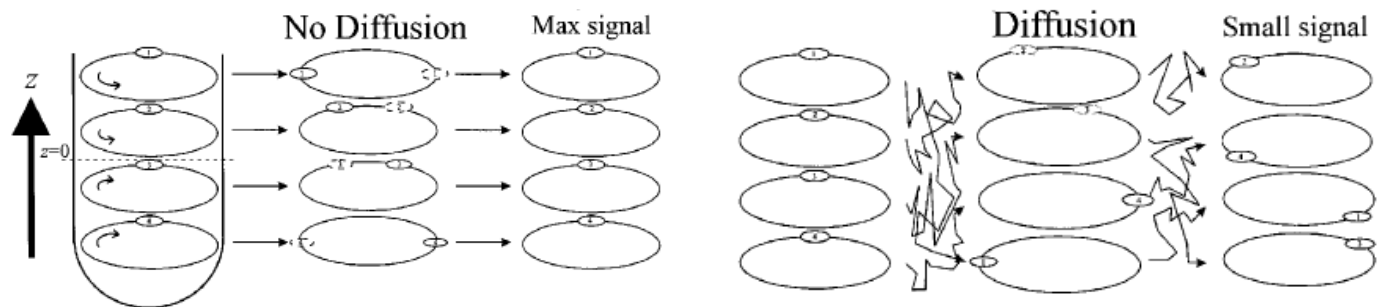
Diese allgemeine Formulierung ist, wie wir bald sehen werden, auch für die Beschreibung der Vorgänge in inhomogenen Magnetfeldern sehr nützlich.

4.5 Magnetfeldgradienten und Echos

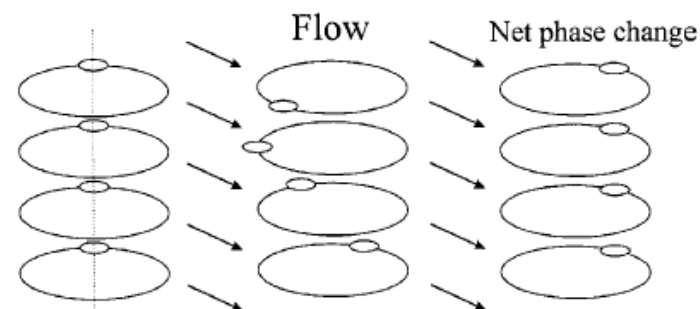
Bei den bisher besprochenen Pulsfolgen haben wir mehr oder weniger unterstellt, dass die Inhomogenitäten des äußeren Magnetfeldes klein sind. Wie wir bei der Behandlung des Hahn-Echos gesehen haben, können wir unter bestimmten Bedingungen die Dephasierung von als ortsfest angenommenen Magnetisierungskomponenten ohnehin rückgängig machen.



Sind die Spins (oder die Moleküle) aber nicht ortsfest, sondern diffundieren oder fließen sie im Laufe des Experimentes in einem Gradientenfeld, d.h. in einem inhomogenen Magnetfeld, dann hat dies einen Einfluss auf das Echo. Generell betrachtet man ein Ensemble von Teilchen, das zu Beginn eines Experimentes am Ort z lokalisiert ist. Es kann im Laufe der Zeit seinen Schwerpunkt verlagern (Fluss) oder diffusiv eine breitere räumliche



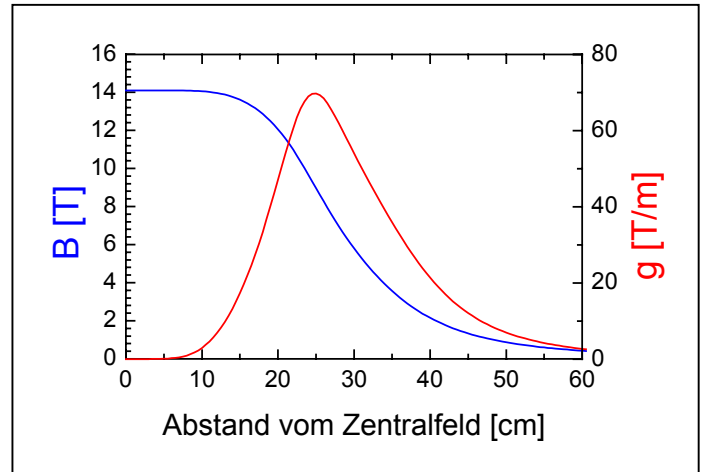
Verteilung entwickeln. Diffusion führt zu einer irreversiblen Abnahme des Echos. Diese Abnahme wird umso größer, je größer im Mittel die durch Translationsprozesse bewirkte Änderung der Präzessionsfrequenzen ist.



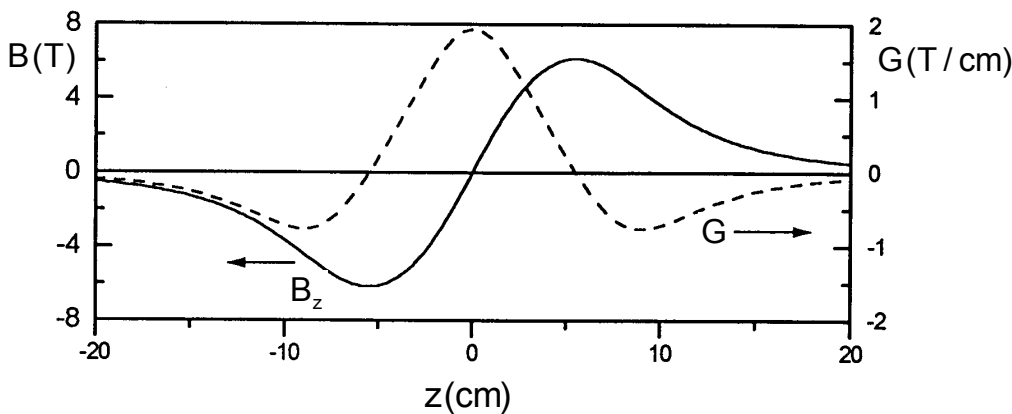
Die Strömung von Teilchen hat dem gegenüber lediglich eine Phasenverschiebung des detektierten Signals zur Folge, die der zurückgelegten Strecke proportional ist.

Diese führt alleine nicht zu einer Echo-Abnahme, sondern lediglich zu einer Phasenverschiebung des detektierten Signals. Man kann daher mit der NMR ganz klar erkennen, ob Fließ- oder Diffusionsprozesse oder beide zum Transport beitragen.

Um eine hohe Empfindlichkeit gegenüber räumlichen Verschiebungen zu erzielen, sind große Feldänderungen entlang der interessierenden Ortskoordinate erforderlich. Ist der Gradient, entlang dieser Richtung konstant, dann hat man einen einfachen Zusammenhang zwischen dem Ort z und der NMR-Frequenz, die die eigentliche Messgröße darstellt. Dann kann man die (mittlere quadratische) Verschiebung pro Zeit und damit die Strömungsgeschwindigkeit bzw. den Diffusionskoeffizienten (siehe auch nächstes Kapitel) relativ leicht bestimmen. Eine gute Referenz zur Messung von Diffusionsbewegungen mit der NMR ist (R. Kimmich, 'NMR Tomography, Diffusometry, Relaxometry', Springer, Berlin (1997)).



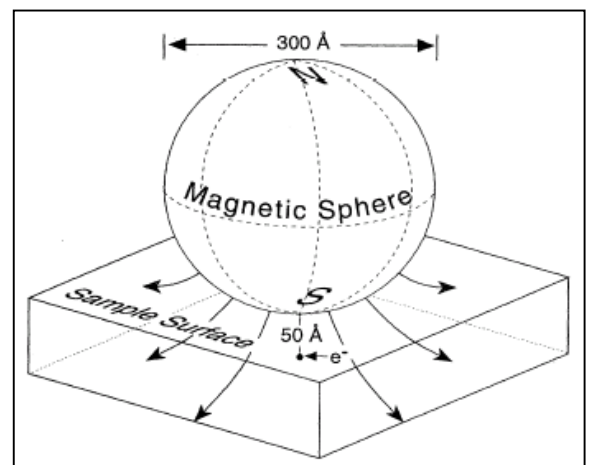
Es gibt viele Möglichkeiten statische und gepulste Gradientenfelder bereitzustellen. Wenn man über einen supraleitenden Magneten verfügt, ist es besonders einfach einen relativ großen Magnetfeldgradienten dadurch zu nutzen, dass man die zu untersuchende Probe beispielsweise entlang der Feldachse nach oben oder unten ins Streufeld (engl.: stray field, fringe field) schiebt. Aus dem Feldverlauf des



Dortmunder Hochfeld-Spektrometers sieht man, dass man bei ca. 9 Tesla einen Gradienten im Bereich von $G = 70 \text{ T/m}$ erzielen kann. Noch größere statische Gradienten erhält man, indem man eine sogenannte Anti-Helmholtz-Anordnung,

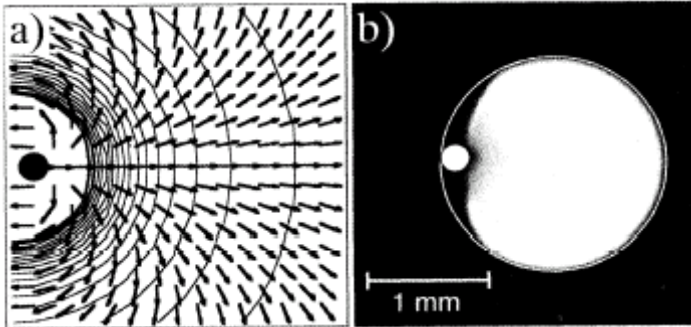
d.h. zwei gegensinnig gepolte, supraleitende Magnete aufbaut. Die maximalen Gradienten solcher Systeme liegen derzeit bei ca. 200 T/m .

Extrem große Feldgradienten, allerdings in einem sehr kleinen Volumenbereich finden sich in unmittelbarer Nähe von kleinen Magnetpartikeln. Auf das gezeigte Elektron, das 5 nm von der Oberfläche eines Eisenkügelchens entfernt ist, wirkt ein Gradienten von weit mehr als 10^6 T/m . Solche Arrangements werden für Anwendungen in der magnetischen



Kraftmikroskopie diskutiert (Sidles, Rev. Mod. Phys. **67**, 249-265 (1995)).

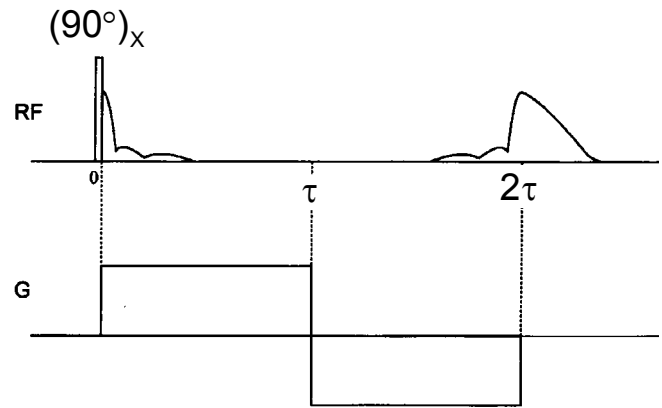
Gepulste Feldgradienten können in ihrer Stärke relativ einfach variiert und damit flexibel eingesetzt werden. Eine technische Schwierigkeit ist hier jedoch, dass die Integrale $\int G(t)dt$ in der Dephasierungs- und in der Rephasierungsphase betragsmäßig genau gleich stark sein müssen. Unsymmetrien führen zu einem unerwünschten Echoabfall.



Zur Erzeugung eines gepulsten Gradienten kann man im Grunde einfach einen stromdurchflossenen Draht benutzen (P. T. Callaghan and J. Stepisnik Phys. Rev. Lett. **75**, 4532-4535 (1995)): Zwei (durch die Pfeile angedeutete) Pixel vom Draht entfernt erreicht man bei einer Stromstärke von 7 A immerhin 70 T/m. Allerdings verwendet

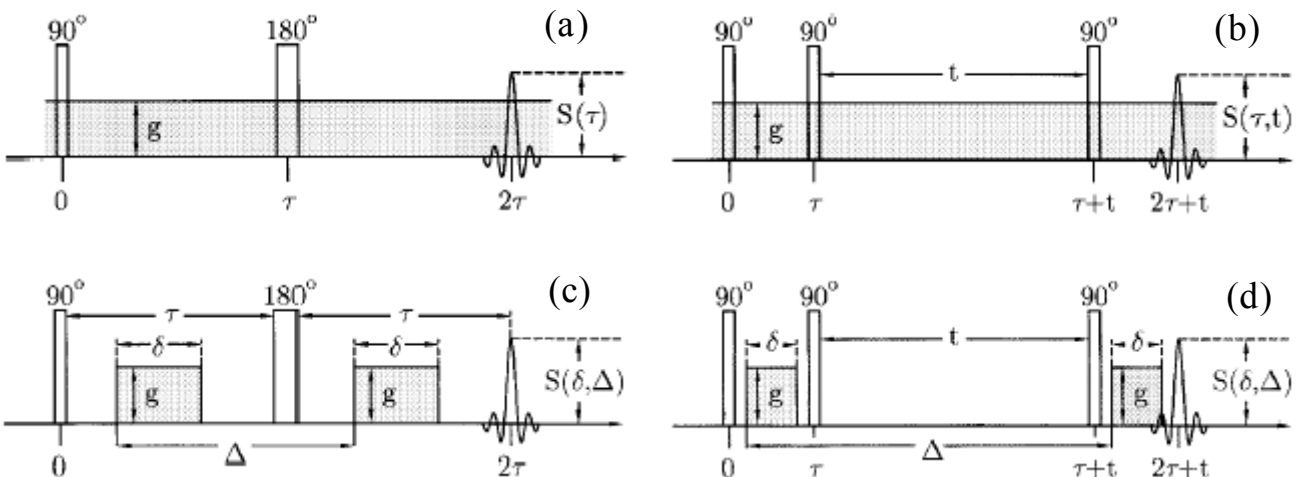
man meist Gradientenspulen und erzielt Gradienten, die oft nicht größer als 1 - 10 T/m sind, in Extremfällen aber auch bis zu 600 T/m. Diese enormen Werte lassen sich allerdings nur mit sehr großen (gepulsten!) Strömen erzielen.

Bei Verwendung von gepulsten Gradienten kann auf einen hochfrequenten Refokussierungspuls verzichtet werden. Ein Gradienten-Echo kann man auch erzeugen, indem man die anfängliche transversale Magnetisierung für gleiche Zeitintervalle einem positiven sowie einem negativen Feldgradienten aussetzt. Der FID ist bei Anwesenheit des Gradienten wesentlich kürzer als ohne diesen. Dies erklärt die ansonsten untypische, asymmetrische Form des Echos.



4.6 Diffusionsmessungen

Voraussetzung für die vollständige Refokussierung der Magnetisierung ist, dass die Spins während der ganzen Dauer der Messung mit der gleichen Larmorfrequenz präzedieren. Dies



ist u.a. dann nicht der Fall, wenn sie sich in einem Feldgradienten bewegen. Man kann deshalb Echo-Experimente verwenden, um Bewegungsprozesse wie z.B. Diffusion zu messen. Dazu kann man entweder statische Feldgradienten (SFG) oder gepulste Feldgradienten (PFG) zur Ortsmarkierung der Teilchen einsetzen. Deren Kombination mit dem Hahn'schen Spinecho oder mit dem stimulierten Echo sind in der Abbildung links bzw. rechts dargestellt.

Das Messprinzip besteht darin, dass das Echo nur dann zustande kommt, wenn die Spins wirklich die gleiche Präzessionsfrequenz vor und nach dem Refokussierungspuls besitzen. Ändert sich die Frequenz, so heben sich die beiden Phasen nicht mehr auf und der entsprechende Spin trägt nicht mehr zum Echo bei: die Echohöhe wird kleiner.

Eine solche Änderung der Larmorfrequenz kommt z.B. dann zustande, wenn der Spin sich in einem inhomogenen Magnetfeld

$$B(z) = B_0 + g z$$

bewegt, wobei $g = \partial B / \partial z$ den Gradienten entlang der z-Richtung darstellt. Diffusion um einen Betrag Δz ändert dann die Larmorfrequenz um

$$\Delta\omega = -\gamma \frac{\partial B}{\partial z} \Delta z = -\gamma g \Delta z.$$

Hier stellt γ das gyromagnetische Verhältnis des Spins dar. Die Frequenzänderungen sind also für $g = \text{const.}$ einer räumlichen Verschiebung direkt proportional und führen während einer Zeit δ zu Phasenverschiebungen $\Phi = -g \gamma \delta z$. Wählt man beim stimulierten Echo im gepulsten Gradienten (Fall c) die Mischzeit sehr lang, $\Delta \approx t \gg \delta$, dann ist es eine gute Näherung zu unterstellen, dass sich ein diffundierendes Teilchen zur ersten Evolutionszeit am Ort $z_1 = z(0)$ und zur zweiten am Ort $z_2 = z(t)$ befindet,

$$\begin{aligned} S(\delta, t) &= S_0 \langle \exp[i\Phi(0, \delta)] \exp[-i\Phi(t, \delta)] \rangle \\ &= S_0 \langle \exp(-i g \gamma \delta z_1) \exp(i g \gamma \delta z_2) \rangle . \end{aligned}$$

Hier stellt S_0 die Echo-Amplitude für t (d.h. Δz), g oder $\delta \rightarrow 0$ dar. Gepulste Feldgradienten bieten also die Möglichkeit, einen eventuellen Zerfall aufgrund nicht translativer Prozesse einfach von der Information über die räumliche Verschiebung zu trennen.

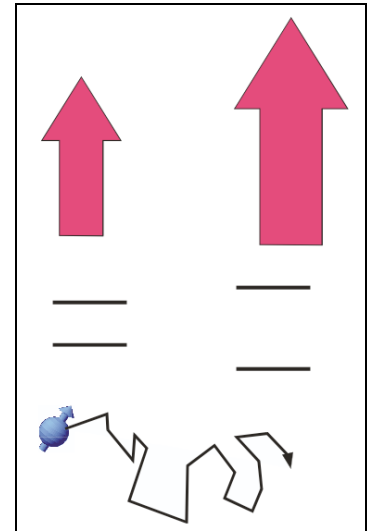
Mit der Abkürzung $q = g \gamma \delta$ kann man die obige Phasenkorrelationsfunktion wie folgt formulieren

$$S(\delta, t) = S_0 \langle \exp(-i q z_1) \exp(i q z_2) \rangle .$$

Diese Funktion ist analog zur inkohärenten, intermediären Streufunktion

$$S(q, t) \propto \langle \exp[-i\vec{q}\vec{r}(0)] \exp[i\vec{q}\vec{r}(t)] \rangle ,$$

die man mit der inelastischen Neutronenstreuung messen kann. Hier bezeichnet \vec{q} den Streuvektor und \vec{r} den Ort. Der Betrag des inversen Streuvektors liegt bei der Neutronen-



streuung auf der Skala interatomarer Abstände, bei der Gradienten-NMR aber eher oberhalb des μm -Bereiches. Insofern kann man die beiden Methoden als komplementär ansehen.

Einen allgemeineren Ausdruck für die Phasenkorrelationsfunktion, der auch den Fall zeitlich veränderlicher (wenn auch räumlich konstanter) Gradienten einschließt, erhält man, wenn man wieder den Phasenzuwachs während einer Evolutionsperiode im rotierenden Koordinatensystem betrachtet

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

Diesen Ausdruck kann man auf die verschiedenen, oben dargestellten SFG- und PFG-Sequenzen anwenden. Als Beispiel formulieren wir das Signal für das stimulierte PFG-Echo

$$S(\delta, \Delta) \sim \langle \exp[-i\gamma g \int_0^\delta z(t') dt'] \exp[i\gamma g \int_\Delta^{\Delta+\delta} z(t') dt'] \rangle .$$

Um zu handhabbaren Ergebnissen zu kommen, muss jetzt noch spezifiziert werden wie sich die translatorische Verschiebung bei Diffusionsprozessen mit der Zeit entwickelt. Gemäß der Einstein-Beziehung ist das mittlere Verschiebungswadrat entlang einer Raumdimension während der Zeit t gleich $\langle \Delta z^2 \rangle = D t$. Die Verteilung der Verschiebungen selbst ist für freie (d.h. geometrisch nicht eingeschränkte) Diffusionsprozesse durch eine Gaußverteilung gegeben, deren Breite durch $\langle \Delta z^2 \rangle$ charakterisiert ist. Diese Verteilung ist bei der Berechnung des Ensemblemittels zu berücksichtigen. Man findet so für die unterschiedlichen Experimente die im Kasten angegebenen Echo-Abschwächungen (siehe z.B. B Geil, Concepts in Magnetic Resonance **10**, 299-321 (1998))

Die Messung der Echo-Abschwächung erlaubt somit die Bestimmung des Selbst-Diffusionskoeffizienten D (siehe auch Praktikumsversuch).

Bei den hier angegebenen Ausdrücken sind Abschwächungen durch transversale oder longitudinale Relaxation, noch nicht berücksichtigt. Die zugehörigen Relaxationszeiten, T_2 bzw. T_1 kann man natürlich unabhängig (in einem homogenen Magnetfeld) messen.

In der Praxis verwendet man häufig die Dreipuls-Sequenz. Hier wird die Magnetisierung zwischen dem zweiten und dritten Puls entlang der Magnetfeldrichtung gespeichert. Dies ist vor allem für Experimente in Festkörpern interessant, wo einerseits die Relaxation für longitudinale Magnetisierung meist deutlich langsamer ist als für transversale und andererseits laufen Diffusionsprozesse im Festkörper in der Regel deutlich langsamer ab als in Flüssigkeiten. Da T_1 meist länger ist als T_2 , kann die Diffusionszeit bei einem Dreipulsexperiment deutlich länger gemacht werden als bei einem Zweipulsexperiment.

SFG Hahn echo:
 $S(\tau) = S_0 \exp(-\frac{2}{3} \gamma^2 g^2 \tau^3 D)$

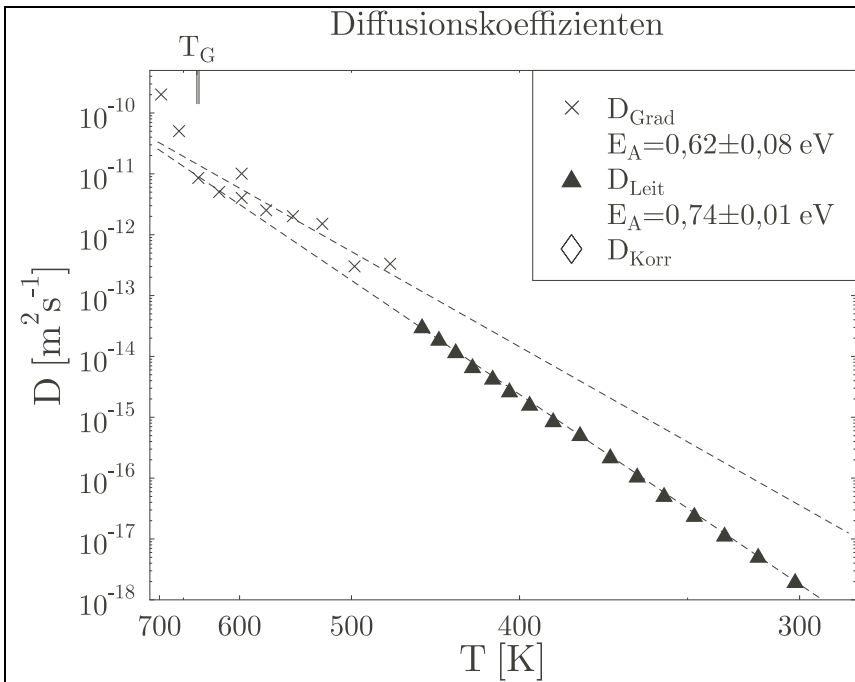
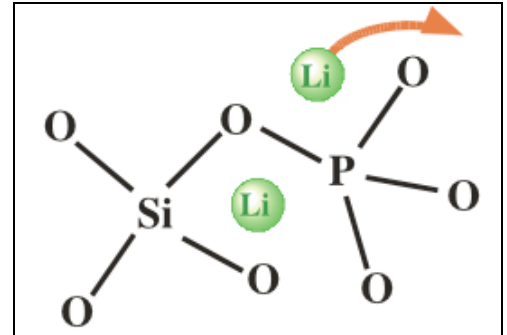
SFG stim. echo:
 $S(\tau, t) = S_0 \exp(-\gamma^2 g^2 \tau^2 (t + \frac{2}{3} \tau) D)$

PFG Hahn echo:
 $S(\delta, \Delta) = S_0 \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \frac{1}{3} \delta) D)$

PFG stim. echo:
 $S(\delta, \Delta) = S_0 \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \frac{1}{3} \delta) D)$

Man verwendet diese Methoden z.B. zur Untersuchung der Ionendiffusion in sogenannten schnellen Ionenleitern. Dabei handelt es sich um eine Klasse von Materialien, in denen die Ionen relativ schnell diffundieren können. Solche Materialien werden u.a. in Batterien und Brennstoffzellen verwendet, wo die Ionen den Ladungsausgleich zwischen den beiden Halbzellen herstellen.

Ein Beispiel für Ionenleiter sind Gläser, welche ein Gerüst aus Si-O und P-O Bindungen enthalten, sowie Li-Ionen, welche sich durch das Gerüst bewegen.



In diesem Beispiel wurde der Diffusionskoeffizient von Li in einem Lithium-Silikat-Phosphat Glas gemessen. Die Kreuze stellen die Resultate der Diffusionsmessungen in einem Magnetfeldgradienten dar, die Dreiecke Resultate von Messungen mit dielektrischer Spektroskopie. Die beiden Messmethoden decken unterschiedliche Temperaturbereiche ab, da sie zu etwas unterschiedlichen Größen korrespondieren.

Ein wichtiger Unterschied ist, dass nur bei der NMR klar ist welcher Kern transportiert wird. Die Diffusionskonstante hängt stark von der Temperatur ab; im hier betrachteten Temperaturbereich variiert sie um sieben Größenordnungen.

Es gibt nur wenige andere Messmethoden, die geeignet sind, die Diffusion direkt in solchen Systemen zu untersuchen. Die einzige, welche die gleiche Messgröße liefert, ist die Messung der Diffusion von radioaktiven Isotopen durch Aufbringen auf einer Oberfläche und schichtweises Abtragen nach einer gewissen Zeit. Ihr gegenüber hat die NMR unter anderem auch den Vorteil, dass sie das Material nicht zerstört oder auch nur verändert.