

# 4 Zeitaufgelöste NMR

In diesem Kapitel sollen die grundlegendsten Experimente der magnetischen Resonanz diskutiert werden.

## 4.1 Zeitaufgelöste vs. frequenz aufgelöste Messungen

Allgemein wird in der magnetischen Resonanz "zeitaufgelöst" gemessen: dabei legt man am zu messenden System eine kurze, intensive Störung an und beobachtet anschließend seine freie Evolution unter dem Einfluss des ungestörten Hamiltonoperators. Dies ist im Gegensatz zu den meisten übrigen Spektroskopien, wo man ein schwaches Störfeld mit harmonischer Zeitabhängigkeit anlegt und die Absorption oder Dispersion dieses Feldes im Medium als Funktion der Frequenz (oder eines anderen Parameters) misst. Diese Art des Experimentes wird mit den Adjektiven

- frequenz aufgelöst
- "slow passage"
- cw (=continuous wave)

bezeichnet. Das frequenz aufgelöste Signal kann aus dem einfachsten zeitaufgelösten Signal über Fourier-Transformation erhalten werden, wie wir im folgenden Kapitel zeigen werden. Die zeitaufgelösten Messungen bieten jedoch gegenüber den frequenz aufgelösten Messungen eine Reihe von Vorteilen, welche dazu geführt haben, dass heute in der NMR nur mehr ausschließlich zeitaufgelöst gemessen wird, in der ESR teilweise, und in zunehmendem Maße auch in anderen Spektroskopien. Zu diesen Vorteilen gehören

- höhere Empfindlichkeit
- höherer Informationsgehalt (z.B. Relaxationszeiten)
- Möglichkeit für mehrdimensionale Experimente.

Während es immer möglich ist, aus einem zeitaufgelösten Experiment ein Spektrum zu erhalten, das die gleichen Informationen enthält wie das cw-Spektrum, ist die Umkehrung i.A. nicht möglich.

## 4.2 FID und Spektrum

Wir betrachten als erstes das Experiment, welches das konventionelle (cw) Experiment ersetzt. Dafür legt man an des System im Gleichgewicht einen einzelnen RF Puls an, misst das daraus resultierende Signal und erhält das Spektrum als dessen Fourier-transformierte.

### 4.2.1 Gleichgewichtszustand

Der einfachste Fall ergibt sich, wenn das Spinsystem aus einer einzelnen Spinspezies  $I$  besteht. Der Hamiltonoperator kann dann direkt diagonal geschrieben werden, indem wir die  $z$ -Achse parallel zum äußeren Magnetfeld wählen. Im Laborsystem lautet er dann

$$\mathcal{H}^L = -\hbar\omega_0 I_z.$$

Zu Beginn des Experimentes ist das System im thermischen Gleichgewicht, d.h. der Dichteoperator ist

$$\rho_{eq} = \frac{e^{-\mathcal{H}/k_B T}}{\mathcal{S}p\{e^{-\mathcal{H}/k_B T}\}}.$$

In der NMR gilt allgemein die Hochtemperaturnäherung

$$\Delta E \gg k_B T,$$

so dass die Exponentialfunktion entwickelt werden kann als

$$\rho_{eq} \approx \frac{1}{2I+1} \left(1 - \frac{\mathcal{H}^L}{k_B T}\right).$$

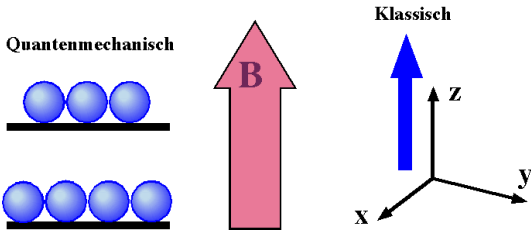


Abbildung 4.1: Spinsystem im thermischen Gleichgewicht in einem statischen Magnetfeld. Links: quantenmechanisch ist der Zustand durch eine (geringe) Populationsdifferenz zwischen den beiden stationären Zuständen charakterisiert. Rechts: Dies entspricht einer Magnetisierung parallel zum äußeren Magnetfeld.

Wir können somit in guter Näherung schreiben

$$\rho_{eq} \approx \frac{1}{2I+1} \left( 1 + \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} I_z \right).$$

### 4.2.2 Gepulste Anregung

Für diese Berechnung des Gleichgewichtsdichteoperators mussten wir das Laborsystem verwenden, da das rotierende Koordinatensystem kein Inertialsystem darstellt. Die nun folgenden Rechnungen werden jedoch wiederum im rotierenden Koordinatensystem durchgeführt.

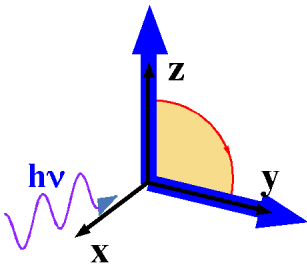


Abbildung 4.2: RF Einstrahlung im rotierenden Koordinatensystem. Dadurch kann z.B. die Magnetisierung von der z- zur y-Achse gedreht werden.

Für die Berechnung des Signals nehmen wir an, dass das System mit resonanter RF Einstrahlung angeregt wird, welche im rotierenden Koordinatensystem

parallel zur x-Achse anliegt. Der relevante Hamiltonoperator (im rotierenden Koordinatensystem) ist dann

$$\mathcal{H}_P = -\omega_1 I_x.$$

Die Veränderung des Spinsystems durch den Puls kann damit geschrieben werden als

$$\begin{aligned} \rho(\tau) &= e^{-i\mathcal{H}\tau} \rho(0) e^{+i\mathcal{H}\tau} = e^{i\tau\omega_1 I_x} \rho(0) e^{-i\tau\omega_1 I_x} \\ &= \frac{1}{2I+1} \left[ 1 + \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} (I_z \cos(\omega_1 \tau) + I_y \sin(\omega_1 \tau)) \right]. \end{aligned}$$

Maximale transversale Magnetisierung erhält man für  $\omega_1 \tau = \pi/2$ ; man spricht dann von einem idealen 90-Grad Puls. Dieser dreht die Magnetisierung von der z-Achse zur y-Achse:

$$\rho(0+) = \frac{1}{2I+1} \left[ 1 + \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} I_y \right].$$

Dieser Anfangs - Dichteoperator entwickelt sich unter dem Einfluss des Hamiltonoperators

$$\begin{aligned} \rho(t) &= e^{-i\mathcal{H}\tau} \rho(0) e^{+i\mathcal{H}\tau} \\ &= \frac{1}{2I+1} \left( 1 + \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} e^{i\omega_0 t I_z} I_y e^{-i\omega_0 t I_z} \right) \\ &= \frac{1}{2I+1} \left[ 1 + \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} (I_y \cos \omega_0 t + I_x \sin \omega_0 t) \right]. \end{aligned}$$

Wird zusätzlich die Relaxation berücksichtigt, so erhält man den Ausdruck

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \frac{1}{2I+1} \left[ 1 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} (I_y \cos \omega_0 t + I_x \sin \omega_0 t) e^{-t/T_2} \right. \\ &\quad \left. + I_z (1 - e^{-t/T_1}) \right]. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Die transversale Relaxation dämpft die präzedierende Magnetisierung, während die longitudinale Magnetisierung neu aufgebaut wird.

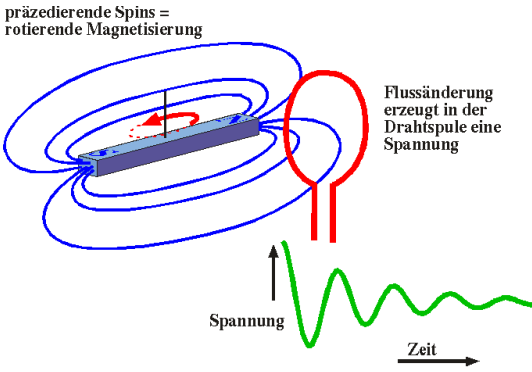


Abbildung 4.3: Detektion über das Faraday'sche Induktionsgesetz.

### 4.2.3 Detektion

Die anschließende Detektion misst die zeitliche Ableitung einer Magnetisierungskomponente, indem die Spannung aufgrund der magnetischen Flussänderung detektiert wird. Da wir die Spule in  $x$ -Richtung gewählt haben, ist die zeitliche Änderung des magnetischen Flusses durch die Spule proportional zu

$$s(t) \propto \frac{d}{dt} \Phi(t) \propto \frac{d}{dt} \langle F_x \rangle.$$

Hier steht

$$F_x = \sum_i I_x^i$$

für die Summe über alle Spins. Für eine Spezies ist der Erwartungswert gemäß Gleichung 4.1

$$\langle I_x \rangle = \frac{\hbar \omega_0}{2k_B T} \sin \omega_0 t e^{-t/T_2}.$$

Da die zeitliche Änderung der Magnetisierung im Laborsystem im Wesentlichen durch die Larmorpräzession gegeben ist, wird das Signal somit

$$s(t) \propto \frac{d}{dt} \langle F_x \rangle \approx \omega_0 \langle F_y \rangle = \omega_0 \sum_i \langle I_y^i \rangle.$$

Für einen Spin ist die Messgröße somit gerade  $\langle I_y \rangle$  und das Signal wird

$$s(t) = \omega_0 Sp\{\rho(t)I_y\},$$

wobei wir alle Proportionalitätskonstante, wie z.B. die Induktivität der Spule zu eins gesetzt haben. Das Signal ist somit direkt proportional zur transversalen Magnetisierung.

### 4.2.4 Signal

Da

$$Sp\{I_y I_x\} = Sp\{I_z I_x\} = Sp\{1 I_x\} = 0$$

und

$$\begin{aligned} Sp\{I_x I_x\} &= \\ &= \frac{1}{3} I(I+1)(2I+1) \end{aligned}$$

gilt, und somit für einen Spin  $I = 1/2$

$$Sp\{I_x I_x\} = Sp\{I_y I_y\} = Sp\{I_z I_z\} = 1/2,$$

können wir das Signal als

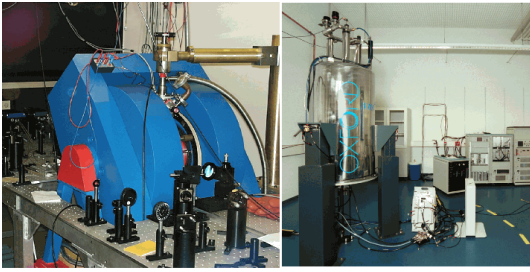
$$s(t) = \frac{\hbar \omega_0^2}{2k_B T} \cos(\omega_0 t) e^{-t/T_2}$$

schreiben, wobei einige Normierungsfaktoren nicht berücksichtigt wurden.

Wir erhalten also eine gedämpfte Oszillation, den bereits erwähnten FID. Das Spektrum kann daraus durch Fouriertransformation berechnet werden (siehe unten).

Ein wesentlicher Aspekt, der sich aus der Berechnung ergibt, ist dass das Signal proportional zu  $\omega_0^2$  ist. Ein Faktor  $\omega_0$  stammt von der Populationsdifferenz im thermischen Gleichgewicht, die in der Hochtemperaturnäherung proportional zu  $\omega_0$  ist. Der zweite Faktor stammt von der Detektionsempfindlichkeit, da das Signal proportional zur zeitlichen Änderung des magnetischen Flusses und damit zur Präzessionsfrequenz ist.

Diese Proportionalität ist ein wesentlicher Grund für den Trend zu höheren Feldern in der NMR: gegenüber den vor 30 Jahren üblichen Resonanzfrequenzen von 60 MHz hat sich inzwischen die Feldstärke verzehnfacht; die Empfindlichkeit ist damit um einen Faktor 100 gestiegen. Um diesen Empfindlichkeitsgewinn durch eine Verlängerung der Messzeit zu kompensieren müsste man mindestens um einen Faktor 10000 mal länger messen!



$B_0 = 1.4 \text{ T}$     $\omega_0 = 60 \text{ MHz}$     $B_0 = 14 \text{ T}$     $\omega_0 = 600 \text{ MHz}$   
 $s = 1$    **Messzeit = 3h**    $s = 100$    **Messzeit = 1s**

Abbildung 4.4: Unterschiedliche Feldstärken für die NMR und die entsprechenden Empfindlichkeiten und Messzeiten.

### 4.2.5 Berechnung des Spektrums

In diesem einfachen Beispiel kann die Fouriertransformation analytisch durchgeführt werden und man erhält den Ausdruck

$$s(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{\hbar \omega_0^2}{4k_B T}} \frac{T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{\hbar \omega_0^2}{4k_B T}} \frac{1/T_2}{1/T_2^2 + (\omega - \omega_0)^2},$$

der eine Lorentzlinie beschreibt. Sie ist zentriert an der Frequenz  $\omega_0$ , und ihre Breite ist gegeben durch die Zerfallszeit  $T_2$ .

Diese Resonanzlinie entspricht gerade der Linienform, die wir als stationäre Lösung der Blochgleichungen im Grenzfall eines schwachen Feldes erhalten hatten. Es gilt allgemein, dass die Fouriertransformierte des FID's das Spektrum des entsprechenden cw-Experimentes ergibt (sofern keine Sättigungseffekte auftreten).

Besteht das Spinsystem aus mehreren Spins, welche nicht aneinander gekoppelt sind, so erhält man als Signal eine Summe aus zerfallenden Exponentialfunktionen. Im FID sind diese Beiträge schwierig zu unterscheiden. Es ist deshalb meist nützlich, sie zu Fourier-transformieren. Im resultierenden Spektrum ist die Trennung wieder relativ einfach ersichtlich.

Ein völlig analoges Verhalten erhält man, wenn man verschiedene Übergänge in einem einzelnen Spinsystem diskutiert, wie z.B. bei einem Quadrupolspin.

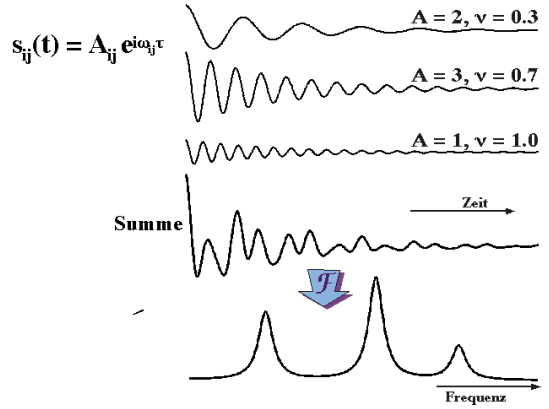


Abbildung 4.5: Signal aus 3 Frequenzkomponenten.

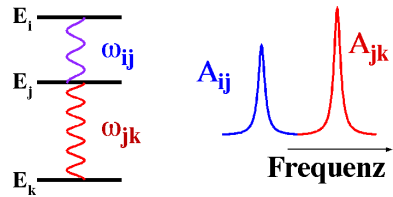


Abbildung 4.6: Frequenz und Amplitude in einem Spektrum mit mehreren Linien.

Da das Signal durch die Spur des Produktes

$$s_{FID}(t) = Sp\{\rho A\} = \sum_{i,j} \rho_{ij} A_{ji} = \sum_{i,j} \rho_{ji}^* D_{ji}$$

bestimmt wird, können wir einzelne Signalbeiträge aus den Matrixelementen von Dichteoperator  $\rho$  und Observablen  $D$  bestimmen. Im typischen Fall dass diese identisch sind,

$$\rho(0) = D = I_y,$$

erhalten wir einzelne Resonanzlinien im Spektrum direkt aus den Matrixelementen von  $I_y$ , wobei diese in der Eigenbasis des Hamiltonoperators ausgewertet werden müssen. Wenn wir das Signal zerlegen in einzelne Komponenten

$$s_{FID}(t) = \sum_{i,j} a_{ij} e^{i\omega_{ij}t},$$

so ergeben sich daraus im Spektrum die Amplituden  $a_{ij}$  und Frequenzen  $\omega_{ij}$ , welche zu einem Übergang

$i \leftrightarrow j$  zwischen stationären Zuständen  $i$  und  $j$  gehören. Frequenz  $\omega_{ij}$  und Amplitude  $a_{ij}$  sind gegeben durch

$$\omega_{ij} = \frac{E_i - E_j}{\hbar} \quad , \quad a_{ij} \propto |(I_y)_{i,j}|^2.$$

Hier ist  $(I_y)_{i,j}$  das Matrixelement  $(i, j)$  von  $I_y$  in der Eigenbasis des Hamiltonoperators.

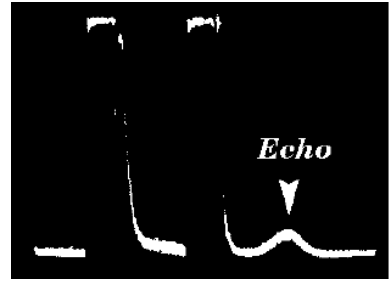


Abbildung 4.8: Hahn's Original Echo.

### 4.3 Echos

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.

Ensemble 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 – die Spins werden „refokussiert“.

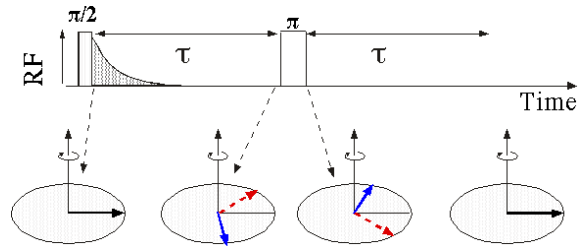


Abbildung 4.9: Pulssequenz für das Hahn-Echo Experiment.

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

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

beschrieben (wir haben hier die üblichen Vorfaktoren weggelassen). Anschließend präzedieren die Mitglieder des Ensembles mit ihrer individuellen Resonanzfrequenz  $\Delta\omega_0^{(i)}$ . Die entsprechende Zeitentwicklung des Dichteoperators ist demnach

$$\rho(t) = \sum_i (\cos(\Delta\omega_0^{(i)}t)I_y^{(i)} + \sin(\Delta\omega_0^{(i)}t)I_x^{(i)}) e^{-t/T_2}.$$



Abbildung 4.7: Erwin Hahn

Es wurde 1950 von Erwin Hahn beschrieben: E.L. Hahn, 'Spin echoes', Phys. Rev. 80, 580-594 (1950).

#### 4.3.1 Das Hahn-Echo

Ein FID wird niemals durch einen einzelnen Spin erzeugt. Statt dessen beobachtet man immer ein Ensemble. Das beobachtete Signal stammt von einem

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

$$s_{tot} = \sum_i \langle I_y^{(i)} \rangle(t) = \frac{1}{2} \sum_i \cos(\Delta\omega_0^{(i)} t) e^{-t/T_2}.$$

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. Man erhält somit einen „Spinfächer“, dessen Breite durch das Produkt aus der Zeit  $t$  und der Breite der Verteilung der Resonanzfrequenzen  $\Delta\omega_0^{(i)}$  gegeben ist. Ist dieses Produkt groß gegen eins, so sind die Phasen  $\Delta\omega_0^{(i)} t$  in der  $xy$  Ebene gleichmäßig verteilt, der Mittelwert der Magnetisierung verschwindet.

In Figur 4.9 ist in der oberen Spur der Zerfall der transversalen Magnetisierung gezeigt; der Zerfall der Magnetisierung nach dem ersten Puls ist durch die Breite der Verteilung der Resonanzfrequenzen im inhomogenen Feld bestimmt. Für zwei der Spins ist exemplarisch dargestellt, wie sie mit unterschiedlicher Frequenz präzedieren und deshalb unterschiedliche Phasen erhalten.

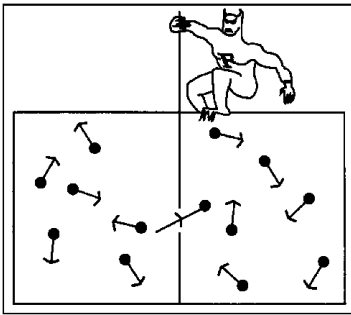


Abbildung 4.10: Maxwell's Dämon und bewegte Moleküle

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.

### 4.3.2 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  $e^{-i\Delta\omega^{(i)}t}$  zu  $e^{i\Delta\omega^{(i)}t}$ . Dazu muss die gesamte Magnetisierung mit einem RF Puls in  $y$ -Richtung um  $\pi$  rotiert werden. Ein solcher Puls invertiert  $I_x$  und  $I_z$ , lässt aber  $I_y$  invariant:

$$\begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} e^{-i\pi I_y} \rightarrow \begin{pmatrix} -I_x \\ I_y \\ -I_z \end{pmatrix}.$$

Wird zu einer Zeit  $T$  nach dem Anregungspuls ein solcher Refokussierungspuls auf das System angelegt, so wird der Zustand des Systems danach

$$\begin{aligned} \rho(T+) &= \sum_i [\cos(\Delta\omega_0^{(i)} T) I_y^{(i)} \\ &+ \sin(\Delta\omega_0^{(i)} T) I_x^{(i)}] e^{-T/T_2}. \end{aligned}$$

Der Zustand nach dem Puls ist somit der gleiche wie vor dem Puls, außer dass die Phase aller Spins invertiert wurde,  $\Delta\omega_0 T \rightarrow -\Delta\omega_0 T$ . 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

$$\begin{aligned} \rho(T+t) &= \sum_i [\cos(\Delta\omega_0^{(i)} (t-T)) I_y^{(i)} \\ &- \sin(\Delta\omega_0^{(i)} (t-T)) I_x^{(i)}] e^{-(T+t)/T_2}. \end{aligned}$$

Die Zeit  $t$  misst hier 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  $\Delta\omega_0^{(i)} (t-T)$ , da sich die

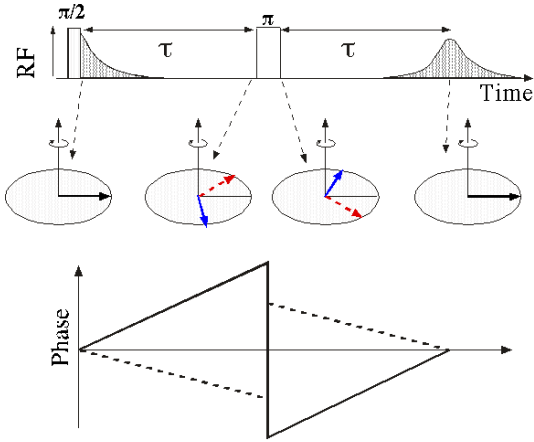


Abbildung 4.11: Inversion der Phasen durch den Refokussierungspuls.

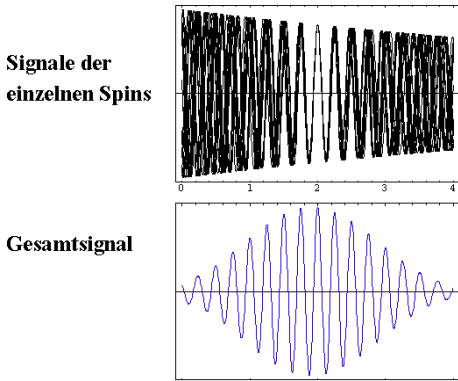


Abbildung 4.12: Bildung des Echos: Zur Zeit des Echos sind alle Phasen identisch (=0).

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  $e^{-2T/T_2}$  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.

### 4.3.3 Propagator

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

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -i[\mathcal{H}, \rho(t)].$$

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

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

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

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

1. Als Anfangszustand betrachten wir entweder  $\rho(0) = I_x$  oder  $I_y$ , d.h. wir haben vorher einen (idealen)  $90^\circ$  Puls auf die Gleichgewichtsmagnetisierung (Hochtemperaturnäherung!) wirken lassen.
2. Wir zerlegen die Zeitentwicklung in Intervalle, in denen der Hamiltonoperator im rotierenden Koordinatensystem jeweils konstant ist.
3. Wir nähern die Hochfrequenzpulse durch  $\delta$ -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  $\phi$  den Flipwinkel und  $x, y$  die Phase des Pulses darstellen.

### 4.3.4 Das Hahn-Echo

Das Experiment eignet sich zur Refokussierung von Wechselwirkungen, die linear in  $I_z$  sind. Beispiele

hierfür sind die chemische Verschiebung, die heteronukleare Dipol-Dipolwechselwirkung, sowie Inhomogenitäten des äusseren Magnetfeldes. Der Hamiltonoperator ist  $\mathcal{H} = -\Delta\omega_0 I_z$ . Wir bestimmen den Propagator nach der Zeit  $t = 2T$

$$\rho(t) = e^{-i\mathcal{H}t} \rho(0) e^{i\mathcal{H}t} = U(2T) \rho(0) U^{-1}(2T)$$

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

$$U(2T) = e^{i\Delta\omega_0 I_z T} e^{-i\pi I_x} e^{i\Delta\omega_0 I_z T}$$

Wir fügen dahinter den Einheitsoperator  $e^{i\pi I_x} e^{-i\pi I_x}$  an:

$$U(2T) = e^{-i\Delta\omega_0 I_z T} e^{-i\pi I_x} e^{i\Delta\omega_0 I_z T} e^{i\pi I_x} e^{-i\pi I_x}$$

und vereinfachen die 3 mittleren Terme

$$e^{-i\pi I_x} e^{i\Delta\omega_0 I_z T} e^{i\pi I_x} = e^{-i\Delta\omega_0 I_z T}$$

Dieser ist der inverse Propagator des ersten Terms und der gesamte Propagator wird

$$U(2T) = e^{-i\pi I_x}$$

und somit unabhängig von  $\Delta\omega_0 I_z$ .

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

**a)**  $\rho(0) = I_x$

$$\rho(2T) = e^{-i\pi I_x} I_x e^{i\pi I_x} = I_x.$$

Dies entspricht einer Rotation von  $I_x$  um die  $x$ -Achse. Insgesamt ist also

$$\rho(2T) = \rho(0).$$

**b)**  $\rho(0) = I_y$

$$\rho(2T) = e^{-i\pi I_x} I_y e^{i\pi I_x} = -I_y.$$

Dies entspricht einer Drehung von  $I_y$  um  $+180^\circ$ . Damit ist

$$\rho(2T) = -\rho(0).$$

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

Den Schritt

$$e^{-i\pi I_x} e^{-i\Delta\omega_0 I_z T} e^{i\pi I_x} = e^{i\Delta\omega_0 I_z T}$$

kann man übrigens so interpretieren, dass das Vorzeichen des Hamiltonoperators invertiert wird,

$$\tilde{\mathcal{H}}_z = -\mathcal{H}_z.$$

Im Mittel hebt sich dann die Wirkung der Operatoren  $\mathcal{H}_z$  und  $-\mathcal{H}_z$  weg. Deshalb tritt zum Zeitpunkt des Echos wieder die volle Anfangsmagnetisierung auf. Wenn wir anstelle des Hamiltonoperators den Propagator  $U(t) = e^{-i\mathcal{H}t}$  betrachten, können wir die Vorzeichenumkehr mit

$$e^{-i(-\mathcal{H})t} = e^{-i\mathcal{H}(-t)}$$

auch als eine Zeitumkehr deuten.

Diese Argumente gelten natürlich nur für die systematische Zeitentwicklung unter der Wirkung von  $\mathcal{H}_z$ . 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.



### 4.3.5 Das stimulierte Echo

Es gibt viele weitere Echo-Experimente, in denen unterschiedliche Wechselwirkungen "refokussiert" werden. Die direkteste Erweiterung des Hahn-Echos ist das stimulierte Echo, welches aus drei  $\pi/2$ -Pulsen besteht. Man kann es sich so vorstellen, dass dabei der  $\pi$ -Puls des Hahn-Echos in zwei  $\pi/2$ -Pulse aufgeteilt wird.

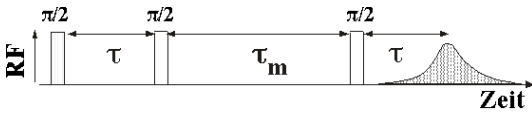


Abbildung 4.13: Stimuliertes Echo.

Das System entwickelt sich zu Beginn gleich wie beim Hahn-Echo:

$$\rho(\tau) = \sum_i (\cos(\Delta\omega_0^{(i)} \tau) I_y^{(i)} - \sin(\Delta\omega_0^{(i)} \tau) I_x^{(i)}).$$

Der zweite  $\pi/2$ -Puls dreht die  $y$ -Komponente zur  $z$ -Achse, lässt jedoch die  $x$ -Komponente unverändert:

$$\rho(\tau+) = \sum_i (\cos(\Delta\omega_0^{(i)} \tau) I_z^{(i)} - \sin(\Delta\omega_0^{(i)} \tau) I_x^{(i)}).$$

Während der darauffolgenden Zeit zerfällt die  $x$ -Komponente:

$$\rho(\tau, \tau_m) = \sum_i \cos(\Delta\omega_0^{(i)} \tau) I_z^{(i)}.$$

Der dritte  $\pi/2$ -Puls erzeugt daraus wieder transversale Magnetisierung

$$\rho(\tau, \tau_m, 0) = \sum_i \cos(\Delta\omega_0^{(i)} \tau) I_y^{(i)}.$$

Wir schreiben diesen Zustand als eine Summe

$$\rho(\tau, \tau_m, 0) = \frac{1}{2} \sum_i \cos(\Delta\omega_0^{(i)} \tau) I_y^{(i)} + \sin(\Delta\omega_0^{(i)} \tau) I_x^{(i)} + \cos(\Delta\omega_0^{(i)} \tau) I_y^{(i)} - \sin(\Delta\omega_0^{(i)} \tau) I_x^{(i)} .$$

Der erste Term entspricht exakt dem Term, den wir beim Hahn-Echo gefunden hatten; er entwickelt sich zu einem Echo, welches zur Zeit  $\tau$  nach dem dritten Puls erscheint. Der zweite Term hat die umgekehrte Phase; in diesem Term sind die Phasen gleich wie wenn die Zeitentwicklung des Systems während der Zeit zwischen den beiden Pulsen angehalten worden wäre und die Dephasierung jetzt weiter läuft.

In dieser Betrachtungsweise erscheint das stimulierte Echo praktisch die gleiche Information zu liefern wie das Hahn Echo (abgesehen vom Faktor 1/2). Der wesentliche Unterschied wird erst ersichtlich, wenn man zusätzlich die Relaxation berücksichtigt: Das Echo-Signal wird in diesem Fall nicht mit  $e^{-2T/T_2}$  gedämpft, sondern mit

$$s_E \propto e^{-2\tau/T_2} e^{-\tau_m/T_1} .$$

Während der Zeit zwischen den Pulsen wird die Information in der Form longitudinaler Magnetisierung gespeichert, welche mit der Zeitkonstanten  $T_1$  zerfällt. Da in vielen Systemen  $T_1 \gg T_2$  ist ermöglicht dieses Experimente deshalb häufig längere Messungen. Es wird insbesondere zur Untersuchung langsamer Bewegungsprozesse verwendet.

## 4.4 Messung von Relaxationszeiten

Zu den wichtigsten Anwendungen von Mehrpuls-Experimenten gehört die Bestimmung von Relaxationszeiten. Wir beginnen mit der Messung der transversalen Relaxationszeit  $T_2$ .

### 4.4.1 $T_2$ Messung : Hahn-Echo

Im einfachsten Fall reicht es, zur Messung einen  $90^\circ$  Puls zu verwenden, welcher die anfängliche  $z$ -Magnetisierung in die  $xy$ -Ebene klappt. Benutzen wir dazu einen  $y$ -Puls, dann zeigt der Vektor der Gesamtmagnetisierung zunächst in die  $x$ -Richtung des rotierenden Systems. Wie in Kapitel 3 diskutiert, zerfällt die transversale Magnetisierung mit einer Zeitkonstante  $T_2$ :

$$M_x(t) = M_{xy}(0) \cos(\Delta\omega_0 t - \varphi) e^{-t/T_2} .$$

Diese Zeitkonstante können wir daher im einfachsten Fall messen, indem wir die Spannung aufzeichnen, welche die Gesamtmagnetisierung in einer Spule induziert (siehe Kapitel 4.2).

Da die Experimente praktisch immer in nicht perfekt homogenen Magnetfeldern durchgeführt werden, erhält man dadurch eine zusätzliche Dephasierung, für die man sich in vielen Fällen nicht interessiert. Solche "trivialen", zeitunabhängigen Inhomogenitäten lassen sich mit Echo-Experimenten wieder "refokussieren" (siehe Kapitel 4.3.1, Hahn-Echo). Wie dort gezeigt wurde, ist die Amplitude des Echo-Signals  $\propto e^{-2T/T_2}$ , unabhängig von der Larmorfrequenz, und damit unabhängig von Inhomogenitäten des Magnetfeldes.

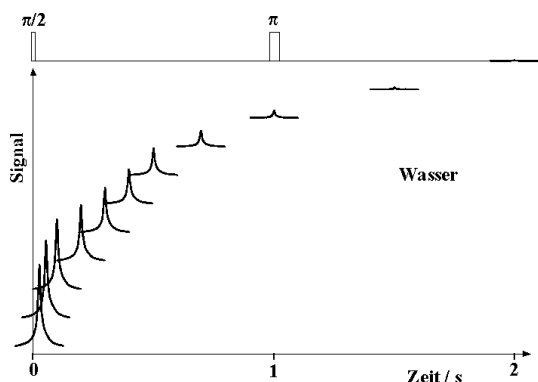


Abbildung 4.14: Beispiel einer  $T_2$ -Messung der Protonen in Wasser. Der Zerfall des Signals ist durch  $T_2$ -Relaxation bestimmt.

Man kann dementsprechend den Wert von  $T_2$  bestimmen, indem man eine Reihe von Hahn-Echo Experimenten durchführt, in denen der Pulsabstand systematisch inkrementiert wird. In der Figur sind als Beispiel Messdaten von Protonen in  $H_2O$  gezeigt. Aus den Daten wurde der Wert von  $T_2$  zu 0,404 s bestimmt, indem die Signale an die Funktion  $s(2T) = a e^{-2T/T_2}$  angefitet wurde.

#### 4.4.2 Carr-Purcell & Meiboom-Gill

In der oben diskutierten Version des Experimentes muss für jeden Wert der Zeit  $T$  ein separates Experiment durchgeführt werden. Es ist jedoch auch mög-

lich, alle Werte in einem einzelnen Experiment zu messen. Dazu legt man nach dem ersten Echo einen weiteren 180-Grad Puls an, welcher die Magnetisierung erneut refokussiert. Dieses Vorgehen kann im Prinzip beliebig oft wiederholt werden, bis das Signal vollständig zerfallen ist. Diese Vereinfachung wurde zuerst von Carr und Purcell verwendet (H. Y. Carr and E. M. Purcell, 'Effect of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments', Phys. Rev. 94, 630–638 (1954).). Eine weitere Verbesserung wurde von Meiboom und Gill eingeführt (S. Meiboom and D. Gill, Rev. Sci. Instr., 29, 688–691 (1958).). Details zu dieser Methode werden im Rahmen des FP (Versuch 49) untersucht.

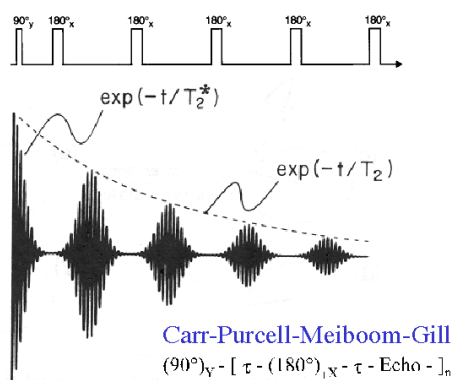


Abbildung 4.15: Mehrfachechos mit Carr-Purcell-Meiboom-Gill Methode.

Neben der Verkürzung der Messzeit bietet die CPMG Methode auch die Möglichkeit, den störenden Einfluss von Diffusionsprozessen zu unterdrücken: Bewegen sich die Spins (z.B. in einer Flüssigkeit), so funktioniert die Refokussierung nicht mehr richtig. Da beim CPMG Experiment die Abstände zwischen den Pulsen kürzer sind, ist der Einfluss der Diffusion geringer.

#### 4.4.3 $T_1$ -Messung

Um die Spin-Gitter-Relaxationszeit ( $T_1$ ) zu messen, muss man zunächst Nichtgleichgewichtsmagnetisierung  $M_z \neq M_0$  erzeugen. Die Abweichung vom Gleichgewicht wird maximal, wenn man zu Beginn des Experimentes mit einem  $\pi$ -Puls die Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_0$  invertiert. Im Laufe der

Zeit wird sich die longitudinale Magnetisierung, d.h.  $M_z(t)$ , immer stärker an  $M_0$  annähern. Um den momentanen Wert von  $M_z(t)$  zu ermitteln, legt man einen 2. RF-Puls an, der die Magnetisierung im rotierenden System um  $90^\circ$  dreht. Dieser  $\pi/2$ -Puls klappt somit die Magnetisierung  $M_z(t)$  von der  $z$ -Achse in die  $xy$ -Ebene, wo sie nachgewiesen werden kann.

Unmittelbar nach dem Inversionspuls beträgt die Magnetisierung des Systems

$$\vec{M}(0) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -M_0 \end{pmatrix}.$$

Danach nähert es sich wieder dem Gleichgewicht, wobei der Aufbau der  $z$ -Magnetisierung wie

$$M_z(t) = M_0(1 - 2e^{-t/T_1})$$

läuft. Der Auslesepuls erzeugt daraus

$$\vec{M}(t+) = \begin{pmatrix} M_0(1 - 2e^{-t/T_1}) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

und das gemessene Signal hat somit die Amplitude  $M_0(1 - 2e^{-t/T_1})$ .

Um  $T_1$  zu bestimmen führt man deshalb Messungen mit unterschiedlichem Pulsabstand  $t$  durch und passt die Parameter  $M_0$  und  $T_1$  an die Messdaten an.

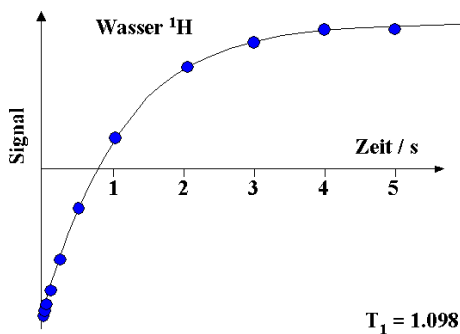


Abbildung 4.16: Beispiel für eine  $T_1$ -Messung.

In der Figur sind als Beispiel gemessene Daten einer Wasserprobe gezeigt, zusammen mit der gefitteten Funktion für eine Relaxationszeit von  $T_1 = 1,09$  s.

Die Messung der longitudinalen Relaxationszeit wird normalerweise vor anderen Messungen durchgeführt, da sie z.B. angibt, wie rasch Messungen wiederholt werden können: für die meisten Experimente muss man eine Wartezeit von  $\geq 3T_1$  abwarten, damit das System wieder nahe zum Gleichgewicht gelangt. Außerdem werden Messungen der longitudinalen Relaxationszeit häufig verwendet, um Bewegungsprozesse im Material zu untersuchen.