

8. Rotationen im Spinraum

8.1 Exponentialoperatoren

Die Bewegungsgleichung der Dichtematrix (die Liouville-von-Neumann-Gleichung) lautet:

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

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.

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

- Einschieben des Einheitsoperators $\hat{1} = \exp(-\hat{A}) \exp(\hat{A})$
- Magische Null: $\hat{K}_x + \hat{K}_y + \hat{K}_z = 0$ mit $\hat{K}_\alpha = 3\hat{I}_\alpha^a \hat{I}_\alpha^b - \hat{I}^a \hat{I}^b$ und $\hat{I}^a = \begin{pmatrix} \hat{I}_x^a \\ \hat{I}_y^a \\ \hat{I}_z^a \end{pmatrix}$
 denn $3\hat{I}_x^a \hat{I}_x^b - \hat{I}^a \hat{I}^b + 3\hat{I}_y^a \hat{I}_y^b - \hat{I}^a \hat{I}^b + 3\hat{I}_z^a \hat{I}_z^b - \hat{I}^a \hat{I}^b = 3\hat{I}^a \hat{I}^b - 3\hat{I}^a \hat{I}^b = 0$

- 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

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

$$\begin{aligned}
 &= 1 + A + B + \underbrace{\frac{1}{2!}A^2 + AB + \frac{1}{2!}B^2}_{\frac{1}{2}(A^2 + 2AB + B^2)} + \frac{1}{3!}A^3 + \frac{1}{2!}A^2B + \frac{1}{2!}AB^2 + \frac{1}{3!}B^3 + \dots \\
 &\quad \frac{1}{2}(A^2 + 2AB + B^2) = A^2 + AB + BA + B^2 = (A + B)^2 \\
 &\quad \text{da } [A, B] = 0 \quad \nearrow \quad \text{(analog für höhere Terme)} \\
 &= 1 + (A + B) + \frac{1}{2!}(A + B)^2 + \frac{1}{3!}(A + B)^3 + \dots = \exp(A + B)
 \end{aligned}$$

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

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

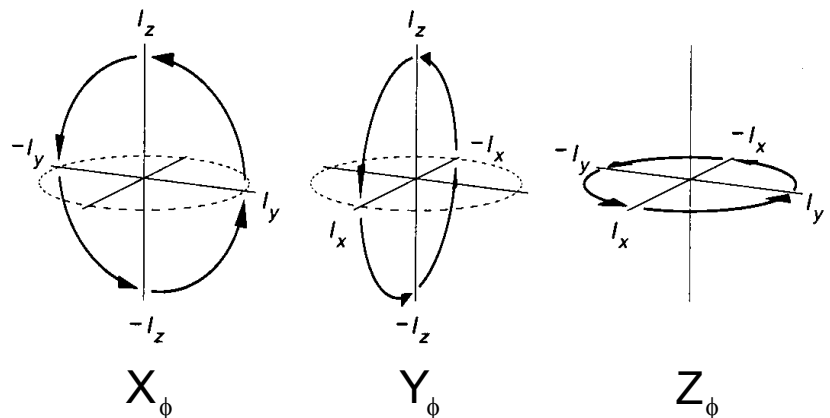
Hier muss B (eine) invertierbar(e Matrix) sein, A ist beliebig.

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.

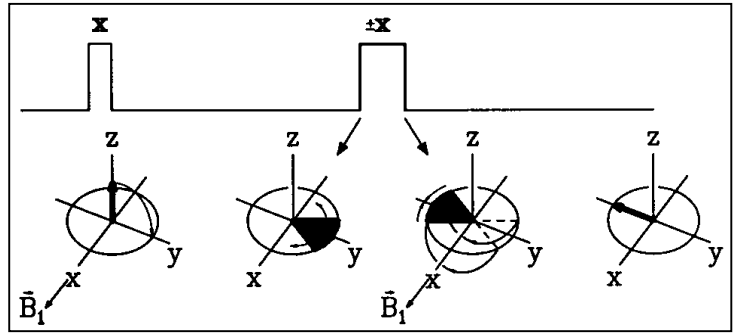


Achtung: Manchmal wird eine andere Konvention verwendet.

8.2 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

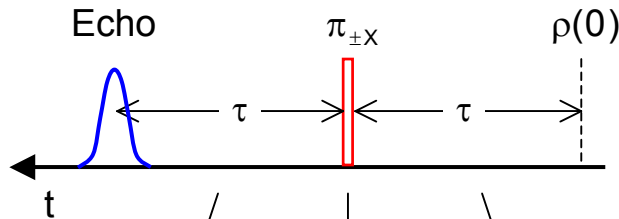
$$\hat{H}_Z = \omega \hat{I}_z$$



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



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

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.

8.3 Festkörper-Echo

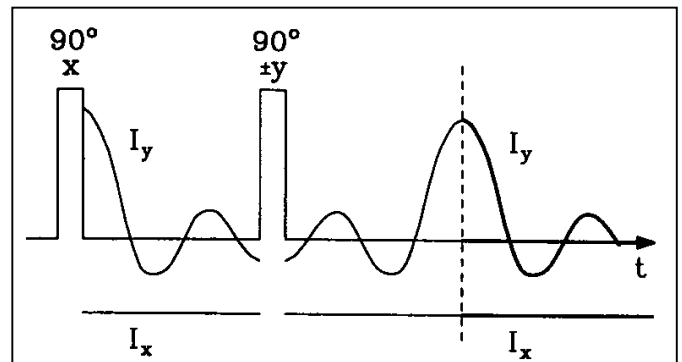
Das "solid echo" ist nützlich für die Refokussierung von Wechselwirkungen, die bilinear in homonuklearen Spinoperatoren sind. Ein wichtiges Beispiel ist der Säkularanteil der Dipolwechselwirkung

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

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

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

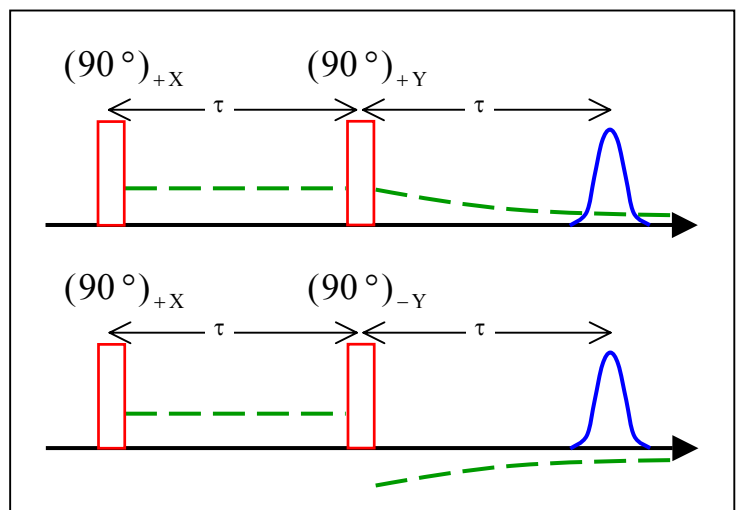
Die Magische Null liefert $\hat{K}_y = -(\hat{K}_x + \hat{K}_z)$ und damit den Propagator

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

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.

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

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 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 Magnetisierung; 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 Phasenzykklus. 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

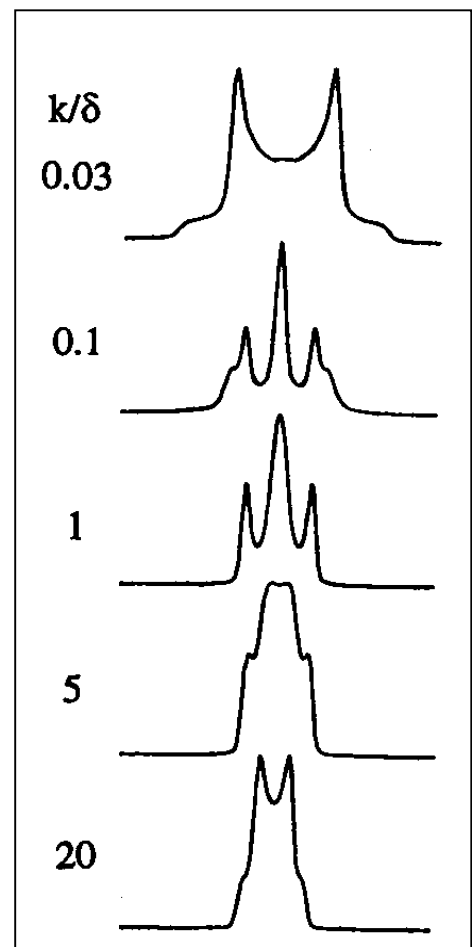
$$e^{A\tau} e^{B\tau} = (1 + A\tau + \dots)(1 + B\tau + \dots) = 1 + (A + B)\tau + \dots \approx e^{(A+B)\tau}$$

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 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

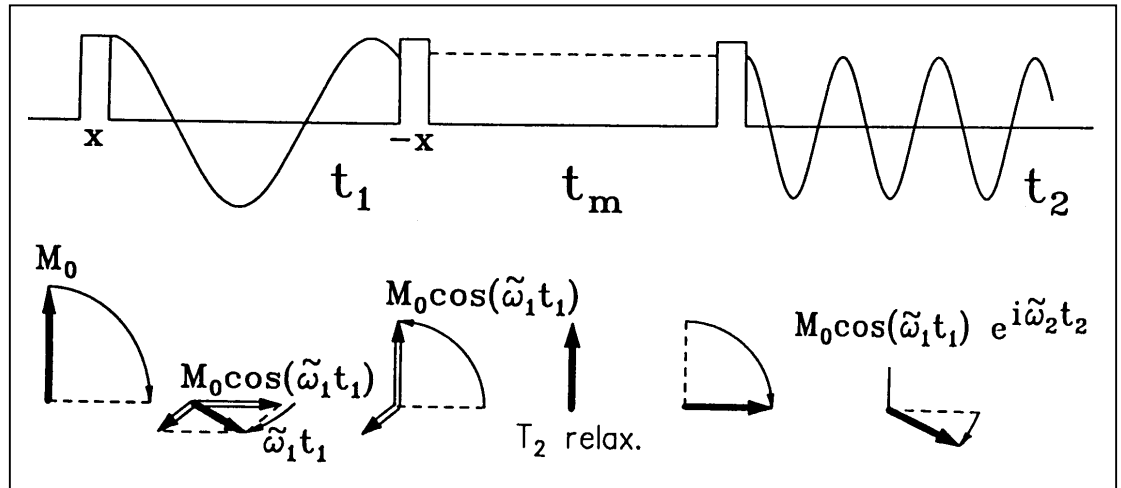


Größenordnung 1 μ s.

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 $T_2 \approx 100 \mu$ s und manchmal noch kürzer.

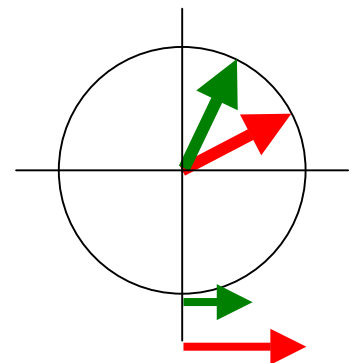
8.4 Stimuliertes Echo

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

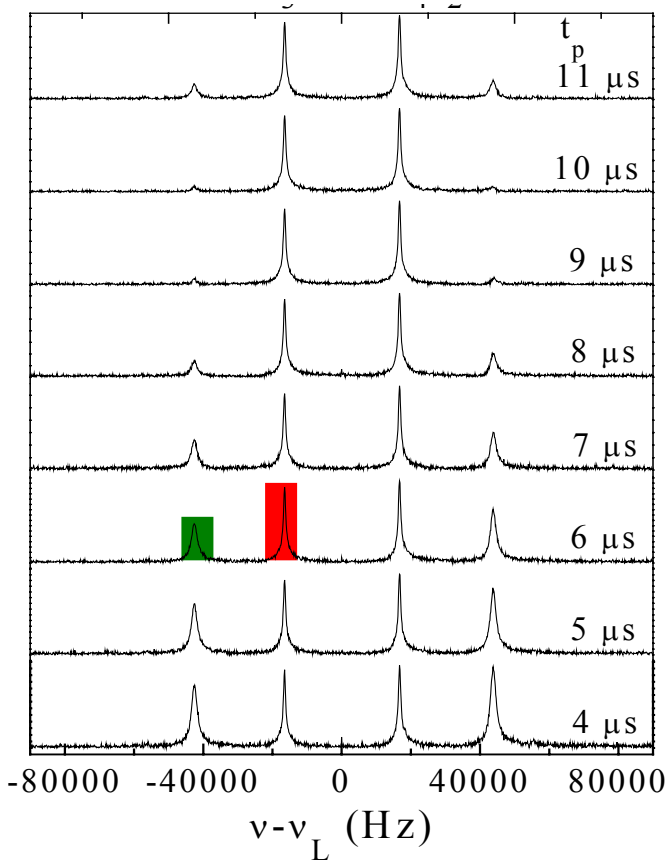


indem man den zweiten Puls (beispielsweise der Hahn-Echo-Sequenz) gewissermaßen in zwei Teile zerlegt. Die Dreipuls-Sequenz, die man dadurch erhält, ist von besonderer Bedeutung nicht nur für die Echospektroskopie, sondern insbesondere auch für die zweidimensionale Austauschspektroskopie.

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)).

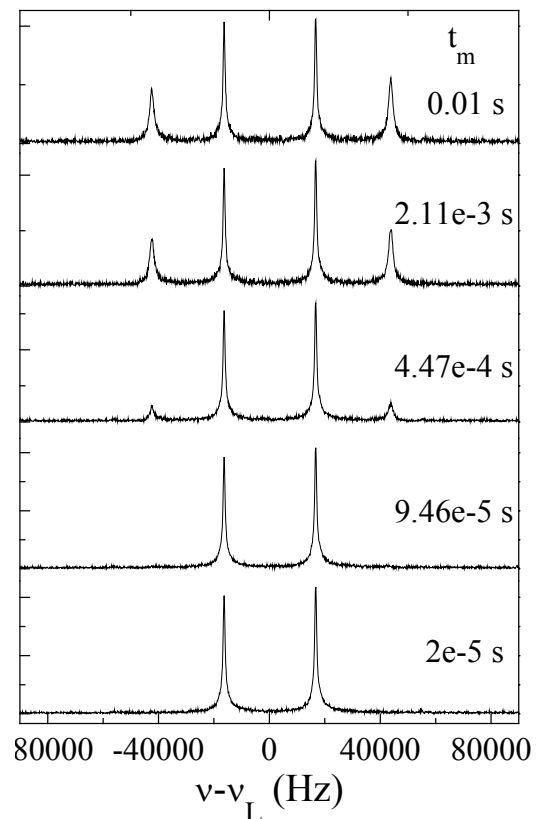
Bei einer z.B. durch $\omega_{A,B} t_1 = \pi/2$ definierten Evolutionszeit verschwindet der Kosinus

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.

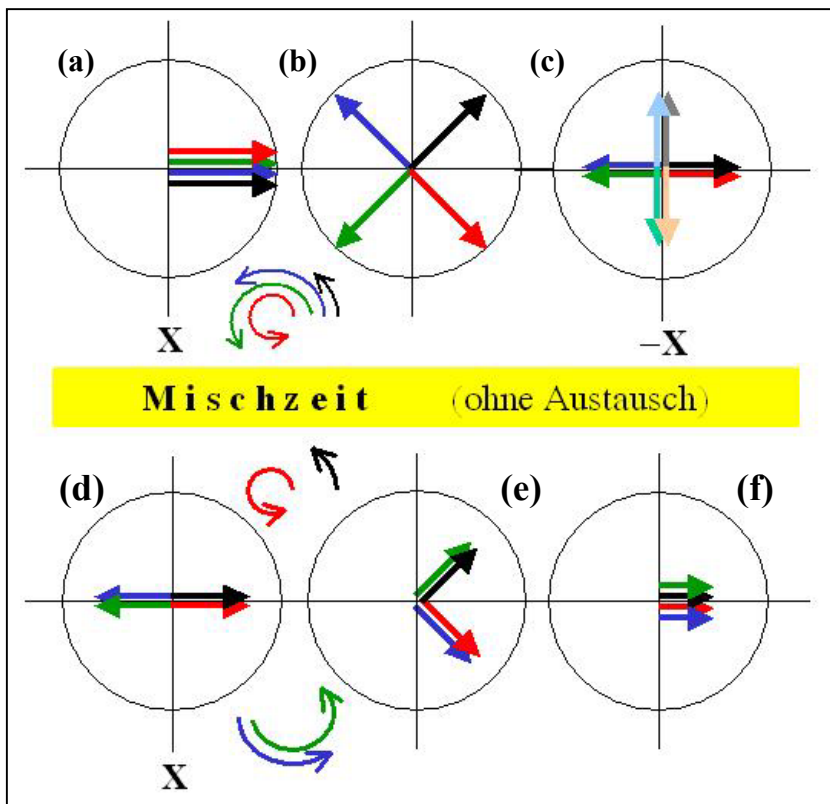
Finden mehr und mehr erfolgreiche (die Frequenz ändernde) Sprünge während der Mischzeit t_m statt, dann entwickelt sich nach dem dritten Puls ein immer größerer Anteil der Magnetisierung mit der für $t_m \rightarrow 0$ fehlenden Frequenz.



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

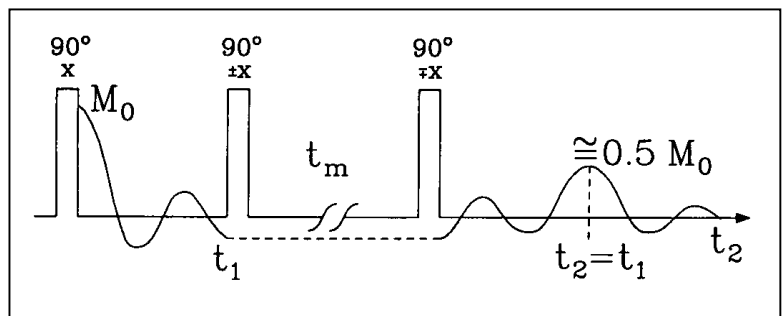
Solche Experimente sind natürlich auch auf Kristalle anwendbar, die mehr als zwei Linien (-paare) aufweisen. Um nun etwas über die Vielzahl von möglichen Austauschraten zwischen den verschiedenen Plätzen zu lernen, liegt es zunächst nahe eine Vielzahl von Versuchen durchzuführen, bei denen man jeweils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

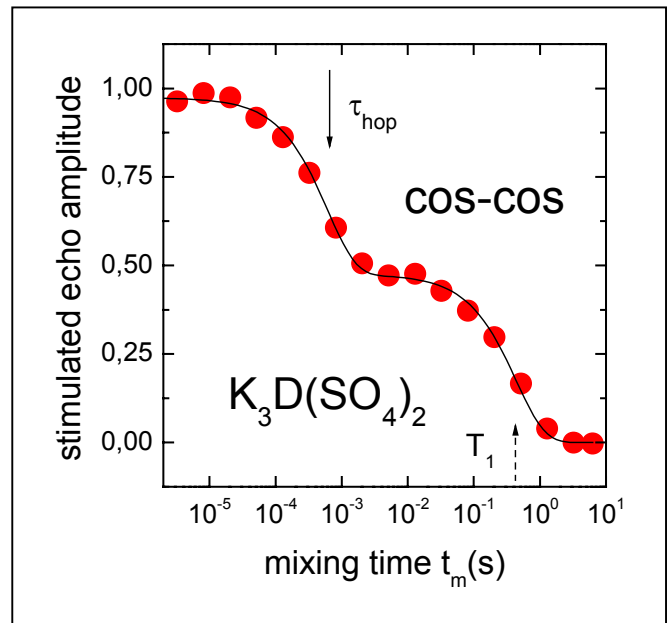
und sind nur der sehr langsamen Spin-Gitter-Relaxation unterworfen, die wir hier vernachlässigen wollen. Wir nehmen zunächst außerdem an, dass während der Mischzeit kein Austausch stattfindet. Dann werden mit dem 3. Puls die abgespeicherten Isochromaten in die Nachweisebene geklappt (d) und können anschließend 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,



das die Wahrscheinlichkeit die Deuteronen in 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.

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

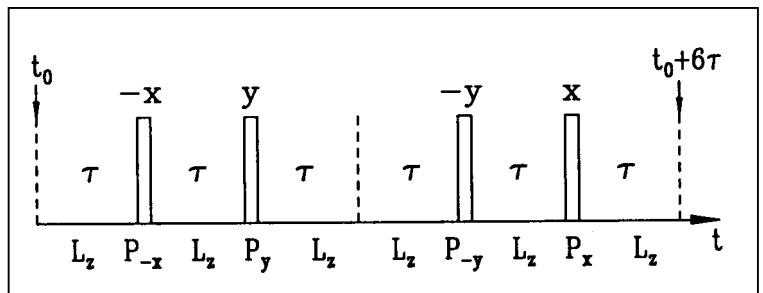
$$S(t_e, t_m) \sim \langle \exp[i\Phi(0, t_e)] \exp[-i\Phi(t_m, t_e)] \rangle.$$

8.5 Bemerkungen zur Linienverschmälerung im Festkörper

Viele Anwendungen der Flüssigkeits-NMR beruhen darauf, dass Spektren mit hochaufgelösten Resonanzlinien vorliegen, die eine Strukturbestimmung oder eine Untersuchung des chemischen Austausches erlauben. Kühlt man eine Flüssigkeit jedoch ab, so werden die Linien schließlich so breit, dass sie überlappen und es ergibt sich dann häufig eine sehr breite relativ unstrukturierte Linie. In der Festkörper-NMR ist es daher häufig ein Ziel, sozusagen künstlich eine "Bewegungsver schmäl erung" zu erreichen und damit aufgelöste Festkörperspektren. Konzeptionell am einfachsten geht dies, indem man die Probe schnell im Magnetfeld bewegt. Dies kann man auch so betrachten, dass man den Hamiltonoperator manipuliert, unter dem sich die Magnetisierung in der Probe entwickelt. Da der Hamiltonoperator neben dem Ortsanteil auch einen Spinanteil besitzt, kann man zur Linienverschmälerung nicht nur Rotationen im Ortsraum einsetzen, sondern auch solche im Spinraum. Letztere kann man durch die Einstrahlung einer Vielzahl von RF-Pulsen erreichen.

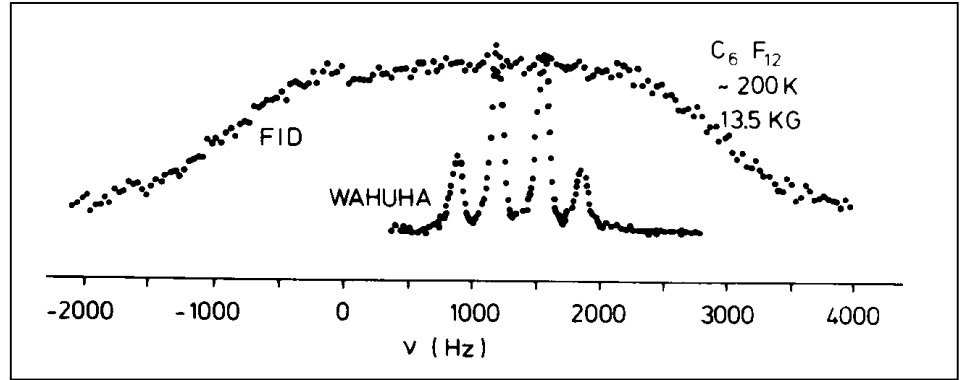
8.6 Multipulsexperimente (WAHUHA)

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 Festkörpereichosequenz erinnern. Eine näherungsweise Ausmittelung 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.



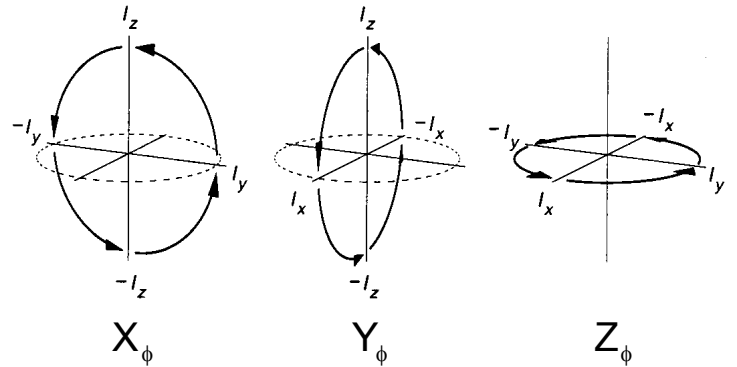
Durch Fouriertransformation des so stroboskopisch detektierten Signals kann man Spektren erhalten, die deutlich schmaler sind als FID-Spektren.

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



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

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 8.1 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.

Um die Wirkung dieser Prozedur besser zu erkennen, schreiben wir noch einige weitere Schritte auf:

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

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

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

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

$$\hat{U}(6\tau) \approx \hat{1} - i (\hat{H}_z + \hat{H}_y + \hat{H}_x + \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z) \tau + \dots$$

$$\hat{U}(6\tau) \approx \exp(-i \bar{\hat{H}} 6\tau)$$

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

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

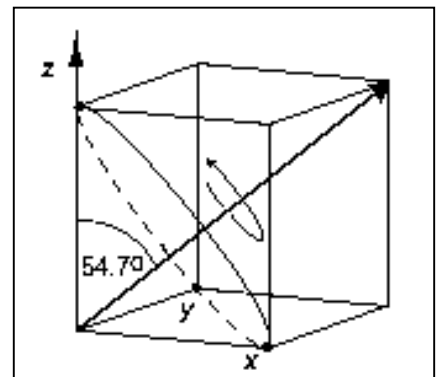
Der letzte Ausdruck ist eine Konsequenz der in Kapitel 8.1 benutzten Magischen Null.

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

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

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

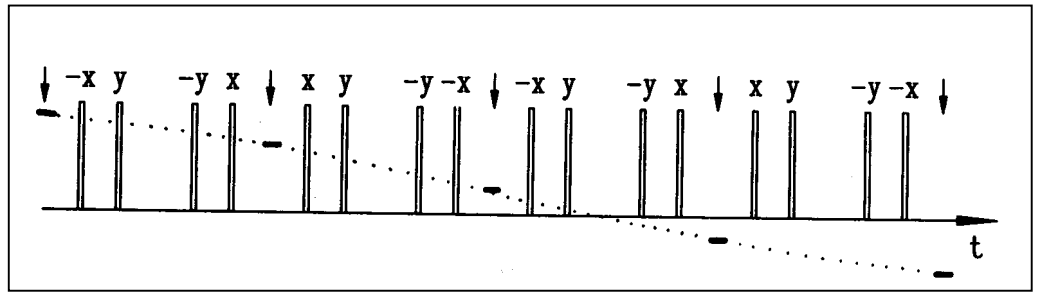
Ein Resonanz-Offset entwickelt sich daher unter dieser Pulsfolge mit einer um $1/\sqrt{3}$ kleineren chemischen Verschiebung um ein effektives Feld, dessen Orientierung durch \hat{I}_{eff} festgelegt ist. Damit rücken mit der WAHUA Sequenz aufgenommene Spektrallinien um diesen Skalierungsfaktor näher 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 komplexerer Pulsfolgen, z. B. mit der

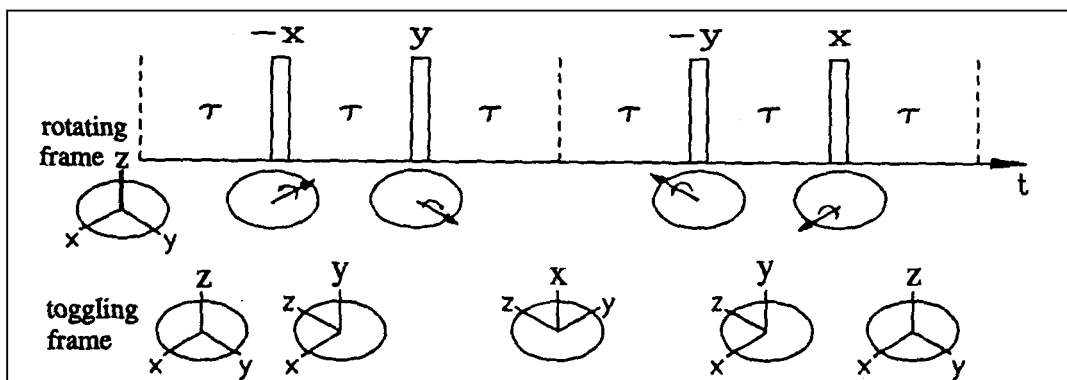


hier (zwei Mal) gezeigten von Mansfield, Rhim, Elleman und Vaughan (MREV-8), kann man auch noch Effekte höherer Ordnung eliminieren. Die dazu gehörende Rechnung wird üblicherweise im Rahmen der Average Hamiltonian Theory durchgeführt, auf die wir hier aber nicht eingehen (Haerberlen, High-Resolution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

8.7 Kippende und doppelt rotierende Koordinatensysteme

Betrachtet man die Vorgehensweise bei der Behandlung der WAHUHA-Sequenz nochmals, dann sieht man, dass die zwischen den Pulsen wirksame Wechselwirkung \hat{L}_z durch Einschleiben 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 (togglng 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

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

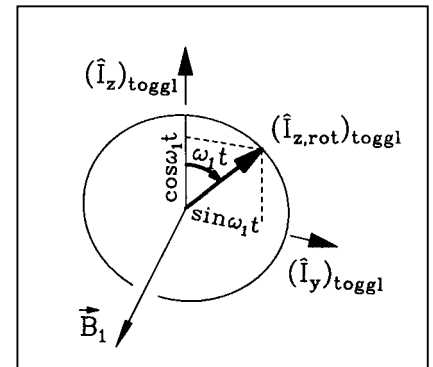
in Übereinstimmung mit den zuvor durchgeführten Überlegungen.

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 "togglng 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* Hochfrequenzeinstrahlung zu bestimmen. In diesem Fall kippt das "togglng 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

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



Dieser gemittelte Operator verschwindet für ganze Perioden, d.h. wenn $\gamma B_1 t_p = 2\pi n$ ist. In Anwesenheit der praktisch unvermeidlichen Inhomogenität von B_1 geht der Operator auch für lange Einstrahldauern $t_p = 2\pi / (\gamma B_1)$ gegen Null. Diesen Sachverhalt kann man beispielsweise für die heteronukleare Entkopplung ausnutzen oder auch für das so genannte Spin Lock.

8.8 Bloch-Siegert-Verschiebung

Allgemeine Überlegungen zur "Average Hamiltonian Theory" liefern analog zur Baker-Campbell-Hausdorff-Reihe die Magnus-Entwicklung. In höherer Ordnung erhalten wir für die Berechnung von mittleren Hamilton-Operatoren einen Ausdruck für die Wirkung der früher vernachlässigten „gegenläufigen“ Komponente während eines RF-Pulses. Die Berechnung der Kommutatoren in nullter und erster Ordnung liefern für die relative Verschiebung der Resonanzfrequenz das Ergebnis $(\omega_1/2\omega_L)^2$, d.h. eine quadratische Abhängigkeit vom Verhältnis der Radio- zur Larmor-Frequenz. Eine typische Größenordnung der Bloch-Siegert-Verschiebung ist somit 10^{-6} .

8.9 Spin-Lock und Magisches Echo

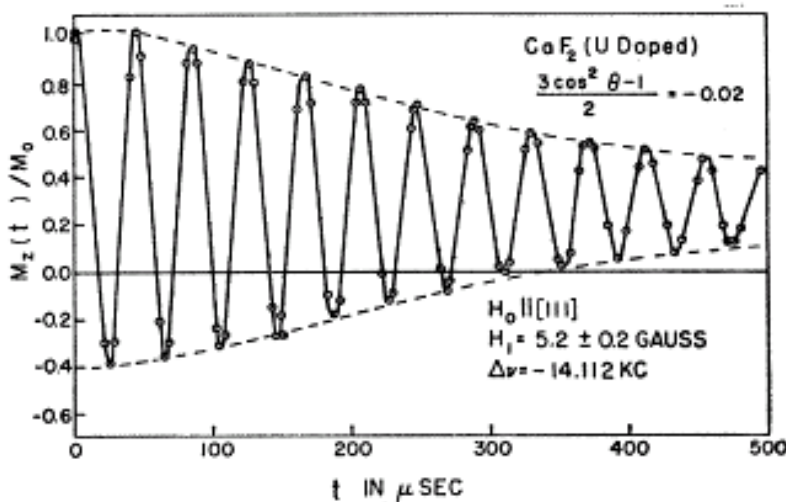
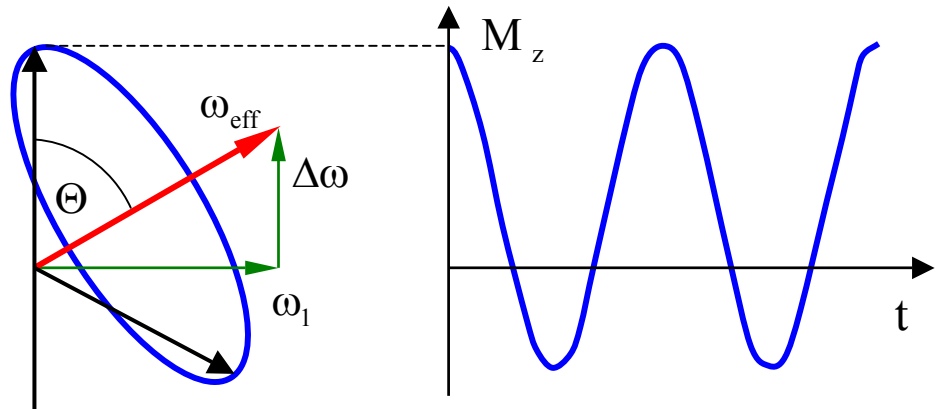
Den Fall der permanenten Einstrahlung eines Hochfrequenzfeldes haben wir bereits betrachtet. Dieses Hochfrequenzfeld führt im rotierenden Koordinatensystem, je nach Resonanzoffset $\Delta\omega$ zu einem effektiven Feld, das den Winkel $\Theta = \tan^{-1}(\omega_1/\Delta\omega)$ mit der Achse des äußeren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

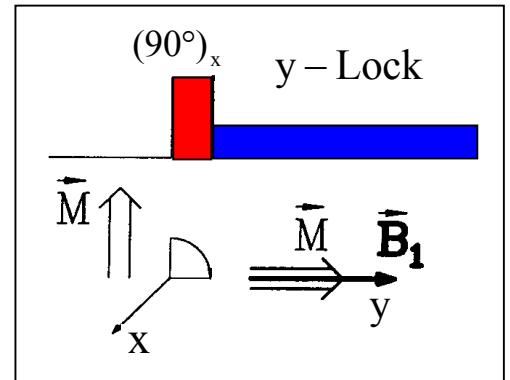
Dies gilt nur, falls die Quantisierungsachse durch das effektive Feld festgelegt wird, das RF-Feld also entsprechend stark ist..

In diesem Fall schreibt sich der Säkularanteil der Dipolwechselwirkung im doppelt rotierenden Koordinatensystem als

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

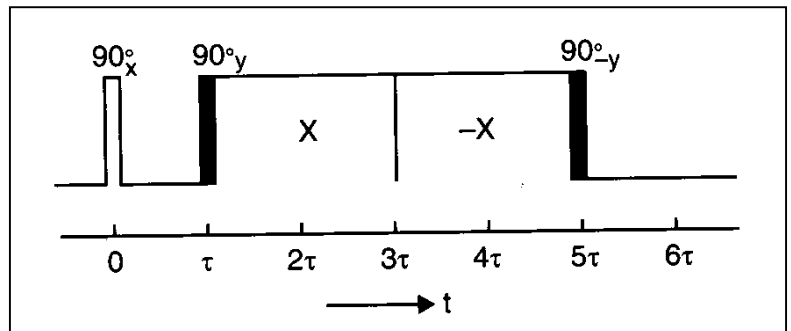
Strahlt man resonant (d.h. mit $\Delta\omega = 0$) und kontinuierlich in y-Richtung ein, dann ist $\Theta = 90^\circ$ und das effektive Feld zeigt ebenfalls in y-Richtung. Mit $P_2(\cos 90^\circ) = -1/2$ kann man den effektiven Hamiltonoperator als $-1/2\hat{H}_{y,\text{rot}}^{(1)}$ schreiben.

Man kann damit eine kontinuierliche HF-Einstrahlung benutzen, um eine dipolare Dephasierung einer zuvor in der y-Richtung erzeugten Magnetisierung M zu verhindern. Das liegt offenbar nicht daran, dass die dipolare Wechselwirkung etwa verschwindet, sondern daran dass analog zu $[\hat{H}_z^{(1)}, \hat{I}_z] = 0$ auch $[\hat{H}_y^{(1)}, \hat{I}_y] = 0$ ist. Bedingung ist nach wie vor, dass das effektive Feld, das so genannte "Lock-Feld" (to lock: einsperren), 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.