

ROZDZIAŁ 5

SYGNAŁ PRECESJI SWOBODNEJ

5.1. Różne układy odniesienia w MRJ

5.1.1. Wirujący układ współrzędnych

Rozpatrzmy układ jąder magnetycznych umieszczony w stałym jednorodnym polu magnetycznym \vec{B}_0 ($\vec{B}_0 \parallel z$) i w zmiennym spolaryzowanym liniowo magnetycznym polu $2\vec{B}_1 \cos(\omega t)$ ($\vec{B}_1 \parallel x$). Hamiltonian układu ma postać

$$\hat{H} = -\gamma_I B_0 \hat{I}_z - 2\gamma_I B_1 \hat{I}_x \cos(\omega t) + \hat{H}_{od} , \quad (5.1)$$

gdzie \hat{H}_{od} - hamiltonian oddziaływania jąder magnetycznych w przypadku, gdy $\vec{B}_0 = \vec{B}_1 = 0$ i

$$\hat{I}_z = \sum_{i=1}^N \hat{I}_{iz}, \quad \hat{I}_x = \sum_{i=1}^N \hat{I}_{ix} .$$

Zgodnie z (2.88) równanie ruchu dla operatora macierzy gęstości układu ma postać

$$\begin{aligned} i \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} &= [\hat{H}, \hat{\rho}] = \\ &= [-\omega_0 \hat{I}_z - \omega_1 (e^{+i\omega t} + e^{-i\omega t}) \hat{I}_x + \hat{H}_{od}, \hat{\rho}] \end{aligned} \quad (5.2)$$

Tu $\omega_0 = \gamma_I B_0$ i $\omega_1 = \gamma_I B_1$.

W rozdziale 1 widzieliśmy, że w ramach mechaniki klasycznej istnieje wirujący układ współrzędnych, w których zmienne pole magnetyczne transformuje się w pole stałe. Chcemy tu pokazać, jak można dokonać podobnego przekształcenia w mechanice kwantowej. Zgodnie z wynikami § 3.2.4, przy obrocie układu odniesienia wokół osi z o kąt γ , dowolny operator \hat{A} przekształca się w operator \hat{A}_r

$$\hat{A}_r = \exp(-i\gamma \hat{I}_z) \hat{A} \exp(i\gamma \hat{I}_z) .$$

Jeżeli $\gamma = \omega t$, to kąt γ będzie zmienny w czasie i nowy układ współrzędnych będzie wirującym układem. Zdefiniujemy operator macierzy gęstości $\hat{\rho}_r$ w wirującym układzie współrzędnych za pomocą wzoru [5.1,5.2,5.3]

$$\hat{\rho} = e^{i\omega\hat{I}_z} \hat{\rho}_r e^{-i\omega\hat{I}_z} . \quad (5.3)$$

Różniczkując (5.3) znajdujemy

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = i\omega[\hat{I}_z, \hat{\rho}] + e^{i\omega\hat{I}_z} \frac{\partial \hat{\rho}_r}{\partial t} e^{-i\omega\hat{I}_z} . \quad (5.4)$$

Po podstawieniu (5.4) do (5.2) otrzymujemy następujące równanie ruchu na operator macierzy gęstości w wirującym układzie współrzędnych $\hat{\rho}_r$

$$i \frac{\partial \hat{\rho}_r}{\partial t} = [(\omega_0 - \omega)\hat{I}_z - \omega_1(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})(\hat{I}_x)_r + (\hat{H}_{od})_r, \hat{\rho}_r] , \quad (5.5)$$

gdzie

$$(\hat{I}_x)_r = e^{-i\omega\hat{I}_z} \hat{I}_x e^{i\omega\hat{I}_z} , \quad (5.6)$$

$$(\hat{H}_{od})_r = e^{-i\omega\hat{I}_z} \hat{H}_{od} e^{i\omega\hat{I}_z} . \quad (5.7)$$

Uwzględniając (3.74), dla drugiego wyrazu w (5.5) otrzymujemy

$$- \omega_1(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})(\hat{I}_x)_r = - \omega_1 \hat{I}_x - \omega_1(\hat{I}_x \cos 2\omega t + \hat{I}_y \sin 2\omega t) . \quad (5.8)$$

We wzorze (5.8) pierwszy człon opisuje oddziaływanie wypadkowego momentu magnetycznego ze stałym polem magnetycznym o indukcji $B_1 = \omega_1 / \gamma_I$ skierowanym wzdłuż osi x wirującego układu współrzędnych. Drugi wyraz w (5.8) reprezentuje oddziaływanie momentów magnetycznych jąder z kołowo polaryzowanym polem o częstości kątowej (2ω). Zwykle $\omega \approx \omega_0$, a zatem to zmienne pole nie jest rezonansowym. Wielu autorów badało wpływ tego nierezonansowego pola na rozwiązanie równania (5.5). Okazuje się, że przy $\omega = \omega_0$ to kołowo polaryzowane pole powoduje niewielką zmianę (przesunięcie) częstości rezonansowej jąder o [5.2,5.4]

$$\Delta \omega = - \left(\frac{\omega_1}{2\omega_0} \right)^2 . \quad (5.9)$$

To przesunięcie jest nazywane przesunięciem Blocha-Siegerta [5.4], a przybliżenie w którym możemy pominąć nierezonansowe kołowo polaryzowane pole o częstotliwości (2ω) jest nazywane przybliżeniem fali wirującej [5.3,5.5].

W przybliżeniu fali wirującej równanie ruchu dla operatora macierzy gęstości $\hat{\rho}_r$ w wirującym układzie współrzędnych, zgodnie z (5.5) i (5.8), przyjmuje postać

$$i \frac{\partial \hat{\rho}_r}{\partial t} = \Delta [\hat{I}_z, \hat{\rho}_r] - \omega_1 [\hat{I}_x, \hat{\rho}_r] + [(\hat{H}_{od})_r, \hat{\rho}_r], \quad (5.10)$$

gdzie $\Delta = \omega - \omega_0$.

W przybliżeniu silnego zewnętrznego stałego pola magnetycznego \vec{B}_0 , w hamiltonianie oddziaływania momentów magnetycznych \hat{H}_{od} efektywne są tylko człony (patrz rozdział 4), które komutują z hamiltonianem oddziaływania Zeemana $(-\omega_0 \hat{I}_z)$. Więc dla tych członów, które oznaczymy przez $\hat{H}_{od}^{(0)}$ mamy

$$[\hat{I}_z, \hat{H}_{od}^{(0)}] = 0. \quad (5.11)$$

Biorąc pod uwagę (5.11), ze wzoru (5.7) znajdujemy, że w wirującym układzie współrzędnych efektywny hamiltonian oddziaływania jąder jest taki sam jak i w laboratoryjnym układzie współrzędnych

$$(\hat{H}_{od}^{(0)})_r = \hat{H}_{od}^{(0)}. \quad (5.12)$$

Ćwiczenia do § 5.1.1

1. Wyprowadzić wzór (5.9). Wskazówka: Szybko oscylujący hamiltonian

$$\hat{H}_1 = -\omega_1 (\hat{I}_x \cos 2\omega_0 t + \hat{I}_y \sin 2\omega_0 t)$$

możemy zamienić przez średni hamiltonian (rozwiązanie Magnusa) [5.1,5.2,5.6]

$$\hat{H}_1 = \langle \hat{H}_1^{(0)} \rangle + \langle \hat{H}_1^{(1)} \rangle + \dots,$$

gdzie

$$\langle \hat{H}_1^{(0)} \rangle = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} \hat{H}_1(t) dt, \quad (5.14)$$

$$\langle \hat{H}_1^{(1)} \rangle = -\frac{i}{2t_c} \int_0^{t_c} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 [\hat{H}_1(t_2), \hat{H}_1(t_1)] \quad (5.15)$$

i $\omega_0 t_c = 360^\circ$.

Stosując rozwinięcie Magnusa łatwo wykazać, że

$$\langle \hat{H}_1^{(0)} \rangle = 0, \quad \langle \hat{H}_1^{(1)} \rangle = -\frac{\omega_1^2}{4\omega_0} \hat{I}_z.$$

5.1.2. Pochylony wirujący układ współrzędnych

Ze wzoru (5.10) wynika, że w wirującym układzie współrzędnych hamiltonian oddziaływania momentów magnetycznych jąder ma postać

$$\hat{H}_r^{(0)} = -\Delta \hat{I}_z - \omega_1 \hat{I}_x + \hat{H}_{od}^{(0)}. \quad (5.16)$$

W wirującym układzie współrzędnych oddziaływanie z zewnętrznymi polami magnetycznymi zawiera dwa wyrazy: oddziaływanie ze stałym polem magnetycznym skierowanym wzdłuż osi z (wyraz $-\Delta \hat{I}_z$) i oddziaływanie ze stałym polem magnetycznym skierowanym wzdłuż osi x (wyraz $-\omega_1 \hat{I}_x$). Chcemy tu pokazać, jak można znaleźć taki układ odniesienia, w którym wypadkowe stałe pole magnetyczne będzie skierowane wzdłuż jednej osi z . Obrócimy układ współrzędnych o kąt θ dookoła osi y wirującego układu współrzędnych. Zgodnie z ogólnym prawem przekształcenia operatorów przy obrocie układu współrzędnych (patrz rozdziały 3 i 4), hamiltonian $\hat{H}_r^{(0)}$ przechodzi w operator $\hat{H}_{pr}^{(0)}$

$$\hat{H}_{pr}^{(0)} = e^{i\theta \hat{I}_y} \hat{H}_r^{(0)} e^{-i\theta \hat{I}_y}. \quad (5.17)$$

Uwzględniając (3.77) otrzymujemy, że jeżeli kąt θ spełnia równanie

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\omega_1}{\Delta}, \quad (5.18)$$

to w pochylonym układzie współrzędnych (względem osi z wirującego układu współrzędnych) hamiltonian oddziaływania magnetycznych jąder ma postać

$$\hat{H}_{pr}^{(0)} = -\omega_{ef} \hat{I}_z + (\hat{H}_{od}^{(0)})_{pr}, \quad (5.19)$$

gdzie

$$\omega_{ef} = \sqrt{\omega_1^2 + \Delta^2} \quad (5.20)$$

i

$$(\hat{H}_{od}^{(0)})_{pr} = e^{i\theta\hat{I}_y} \hat{H}_{od}^{(0)} e^{-i\theta\hat{I}_y} . \quad (5.21)$$

Rozpatrzmy, jako przykład obliczenia $(\hat{H}_{od}^{(0)})_{pr}$, układ jąder magnetycznych między którymi istnieje oddziaływanie dipolowe. Podstawiając do (5.21) wzór (4.119) i stosując związki (3.77) otrzymujemy następujący wzór na $(\hat{H}_{od}^{(0)})_{pr}$

$$(\hat{H}_d^{(0)})_{pr} = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \cdot \hat{H}_{dz}^{(0)} + \frac{3}{4}\sin^2\theta \cdot \hat{H}_{dxx}^{(0)} - 3\cos\theta\sin\theta \cdot \hat{H}_{dxz}^{(0)} , \quad (5.22)$$

gdzie

$$\hat{H}_{dz}^{(0)} = \hat{H}_d = \frac{1}{2} \sum_{i>j} D_{zz}^{ij} (2\hat{I}_{iz}\hat{I}_{jz} - \hat{I}_{iyjy} - \hat{I}_{ix} \hat{I}_{jx}) , \quad (5.23)$$

$$\hat{H}_{dxx}^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{i>j} D_{zz}^{ij} (\hat{I}_{i+} \hat{I}_{j+} + \hat{I}_{i-} \hat{I}_{j-}) , \quad (5.24)$$

$$\hat{H}_{dxz}^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{i>j} D_{zz}^{ij} (\hat{I}_{ix} \hat{I}_{jz} + \hat{I}_{izjx}) . \quad (5.25)$$

Jeżeli $\omega_{ef} \gg \|\hat{H}_d^{(0)}\|$, to w pierwszym przybliżeniu rachunku zaburzeń efektywne w hamiltonianie (5.22) będą tylko człony komutujące z operatorem \hat{I}_z . Jak wynika z (5.22) w tym przypadku efektywny hamiltonian w pochylonym układzie współrzędnych ma postać

$$\hat{H}_{pr}^{(0)} = -\omega_{ef} \hat{I}_z + \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \cdot \hat{H}_d^{(0)} . \quad (5.26)$$

Interesująca sytuacja powstaje w przypadku, gdy

$$(3\cos^2\theta_{ef} - 1) = 0 .$$

Wtedy, jak wynika z (5.26), efektywny hamiltonian oddziaływania dipolowego w pochylonym wirującym układzie współrzędnych znika i równanie Liouville'a dla operatora macierzy gęstości przyjmuje postać

$$i \frac{\partial \rho_{pr}}{\partial t} = -\omega_{ef} [\hat{I}_z, \hat{\rho}_{pr}] . \quad (5.27)$$

We wzorze (5.27)

$$\hat{\rho}_{pr}(t) = e^{i\theta_{ef}\hat{I}_y} \hat{\rho}_r(t) e^{-i\theta_{ef}\hat{I}_y} . \quad (5.28)$$

Łatwo sprawdzić, że rozwiązaniem równania (5.27) będzie

$$\hat{\rho}_{pr}(t) = e^{i\omega_{ef}\hat{I}_z} \hat{\rho}_{pr}(0) e^{-i\omega_{ef}\hat{I}_z}, \quad (5.29)$$

gdzie $\hat{\rho}_{pr}(0)$ - operator macierzy gęstości układu momentów magnetycznych w chwili początkowej, tj. w chwili przed włączeniem radiowego pola \vec{B}_1 .

Zgodnie z (5.3), (5.28) i (5.29), operator macierzy gęstości w laboratoryjnym układzie współrzędnych ma postać

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t) &= e^{i\omega_0 t \hat{I}_z} e^{-i\theta_{ef} \hat{I}_y} e^{i\omega_{ef} t \hat{I}_z} \hat{\rho}_{pr}(0) e^{-i\omega_{ef} t \hat{I}_z} e^{i\theta_{ef} \hat{I}_y} e^{-i\omega_0 t \hat{I}_z} = \\ &= e^{i\omega_0 t \hat{I}_z} e^{it(\Delta \hat{I}_z + \omega_1 \hat{I}_x)} \hat{\rho}(0) e^{-it(\Delta \hat{I}_z + \omega_1 \hat{I}_x)} e^{-i\omega_0 t \hat{I}_z} \end{aligned} \quad (5.30)$$

i jak wynika ze wzoru (5.30) ewolucja operatora macierzy gęstości w czasie nie zależy od oddziaływania dipolowego między momentami magnetycznymi jąder. Tu poznaliśmy jedno z licznych zjawisk spinowej „alchemii”: w układzie momentów magnetycznych istnieją oddziaływania między momentami, jednak wpływ zewnętrznych pól magnetycznych (stałego \vec{B}_0 i zmiennego \vec{B}_1) powoduje, że oddziaływania te nie są obserwowane.

Ćwiczenia do § 5.1.2

1. Udowodnić wzór (5.19).
2. Udowodnić wzór (5.22).
3. Udowodnić wzór (5.30).
4. Wykazać, że

$$[\hat{I}_z, \hat{H}_{dxx}^{(0)}] \neq 0,$$

$$[\hat{I}_x, \hat{H}_{dxx}^{(0)}] = 0.$$

5. Ze wzoru (5.26) wynika, że jeśli $\theta = 90^\circ$, to

$$\hat{H}_{pr}^{(0)} = -\omega_1 \hat{I}_z - \frac{1}{2} \hat{H}_d^{(0)}.$$

Przy $\omega_1 \gg \|\hat{H}_d^{(0)}\|$ w tym wzorze w bardzo dobrym przybliżeniu możemy pominąć zredukowane oddziaływanie dipolowe i zapisać efektywny hamiltonian w pochylonym układzie współrzędnych w postaci

$$\hat{H}_{pr}^{(0)} = -\omega_1 \hat{I}_z.$$

Wykazać, że jeśli $\hat{\rho}(0) = A \cdot \hat{I}_x$, gdzie A jest stałą, niezależną od spinowych operatorów, to ze wzoru (5.27) wynika

$$\hat{\rho}_r(t) = \hat{\rho}(0) = A \cdot \hat{I}_x, \quad (5.31)$$

$$\hat{\rho}(t) = A \cdot (\hat{I}_x \sin \omega_0 t + \hat{I}_y \cos \omega_0 t).$$

Ze wzoru (5.31) widać, że w tym przypadku (tj. $\hat{\rho}(0) = A \cdot \hat{I}_x$ i $\omega_1 \gg \|\hat{H}_d^{(0)}\|$) operator macierzy gęstości w wirującym układzie współrzędnych nie zależy od czasu. Zjawisko ujarzmiania w wirującym układzie współrzędnych składowej wypadkowego momentu magnetycznego jąder równoległej do silnego pola radiowego \bar{B}_1 nosi nazwę ujarzmiania spinów (w języku angielskim – spin-locking) często jest stosowane w magnetycznym rezonansie jądrowym [5.1,5.2,5.9,5.10].

5.1.3. Uśrednienie oddziaływań jąder wskutek rotacji próbki. Spektroskopia MAS

W ciałach stałych oddziaływania dipolowe między momentami magnetycznymi jąder zwykle przewyższają oddziaływania wywołujące chemiczne przesunięcie częstości rezonansowej jąder, co nie daje możliwości doświadczalnego pomiaru przesunięcia chemicznego jąder. Jedną z metod wyeliminowania oddziaływania dipolowego, w celu otrzymania w ciałach stałych widm MRJ o wysokiej rozdzielczości, jest metoda rotacji próbki wokół jednej (albo dwu) osi z dużą prędkością (kilka kiloherców) [5.7, 5.8].

Rozpatrzmy efekt wyeliminowania oddziaływań dipolowych wskutek rotacji próbki. Biorąc pod uwagę (4.169), zapiszemy hamiltonian oddziaływania dipolowego jąder (4.119) w postaci

$$\hat{H}_d^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{k,l=x,y,z} \left[\sum_{i>j} D_{kl}^{ij} (2\hat{I}_{iz}\hat{I}_{jz} - \hat{I}_{ix}\hat{I}_{jx} - \hat{I}_{iy}\hat{I}_{jy}) \right] \cdot b_k b_l. \quad (5.32)$$

Przy rotacji próbki wokół osi z dowolnego układu współrzędnych z prędkością kątową ω_r , składowe tensora oddziaływania dipolowego będą zależne od czasu i jak łatwo sprawdzić, korzystając z definicji tensora D_{kl}^{ij} (4.82)

$$D_{zz}^{ij} = \frac{\mu_0}{8\pi^2} \gamma^2 h R_{ij}^{-3} (1 - 3\cos^2 \theta_{ij}),$$

$$D_{xx}^{ij} = \frac{\mu_0}{8\pi^2} \gamma^2 h R_{ij}^{-3} \left[\frac{1}{2} (3\cos^2 \theta_{ij} - 1) - \frac{3}{2} \sin^2 \theta_{ij} \cos(2\omega_r t + 2\varphi_{ij}) \right],$$

$$D_{yy}^{ij} = \frac{\mu_0}{8\pi^2} \gamma^2 h R_{ij}^{-3} \left[\frac{1}{2} (3\cos^2 \theta_{ij} - 1) + \frac{3}{2} \sin^2 \theta_{ij} \cos(2\omega_r t + 2\varphi_{ij}) \right],$$

$$D_{xy}^{ij} = -\frac{3}{2} \frac{\mu_0}{8\pi^2} \gamma^2 h R_{ij}^{-3} \sin^2 \theta_{ij} \sin(2\omega_r t + 2\varphi_{ij}) , \quad (5.33)$$

$$D_{xz}^{ij} = -\frac{3}{2} \frac{\mu_0}{8\pi^2} \gamma^2 h R_{ij}^{-3} \sin 2\theta_{ij} \cos(2\omega_r t + 2\varphi_{ij}) ,$$

$$D_{yz}^{ij} = -\frac{3}{2} \frac{\mu_0}{8\pi^2} \gamma^2 h R_{ij}^{-3} \sin 2\theta_{ij} \sin(2\omega_r t + 2\varphi_{ij}) .$$

We wzorach (5.33) kąty θ_{ij} i φ_{ij} są kulistymi współrzędnymi wektora \vec{R}_{ij} w układzie współrzędnych, gdy oś z pokrywa się z osią rotacji próbki. Oczywiście, że kąty θ_{ij} są nie zależne od czasu, ponieważ oś z jest osią rotacji próbki.

Jeżeli częstość rotacji próbki jest większa niż $\sqrt{M_2}$ (M_2 - drugi moment widma MRJ), to można pokazać [5.1, 5.2], że w bardzo dobrym przybliżeniu oddziaływania dipolowe jąder opisują uśrednione w czasie tensory oddziaływań dipolowych

$$\langle D_{kl}^{ij} \rangle = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} D_{kl}^{ij}(t) dt , \quad (5.34)$$

gdzie $\omega_r t_c = 360^\circ$.

Po podstawieniu (5.33) do (5.34) otrzymujemy

$$\langle D_{xx}^{ij} \rangle = \langle D_{yy}^{ij} \rangle = -\frac{1}{2} D_{zz}^{ij} , \quad (5.35)$$

$$\langle D_{xy}^{ij} \rangle = \langle D_{xz}^{ij} \rangle = \langle D_{yz}^{ij} \rangle = 0 . \quad (5.36)$$

Uwzględniając (5.35) i (5.36) ze wzoru (5.32) znajdziemy następujący wzór na efektywny, uśredniony hamiltonian oddziaływania dipolowego

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}_d^{(0)} \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i>j} \left(2\hat{I}_{iz}\hat{I}_{jz} - \hat{I}_{ix}\hat{I}_{jx} - \hat{I}_{iy}\hat{I}_{jy} \right) \left(D_{zz}^{ij} \cdot b_z^2 - \frac{1}{2} D_{zz}^{ij} \cdot b_x^2 - \frac{1}{2} D_{zz}^{ij} \cdot b_y^2 \right) = \\ &= \frac{1}{4} (3b_z^2 - 1) \sum_{i>j} D_{zz}^{ij} \left(2\hat{I}_{iz}\hat{I}_{jz} - \hat{I}_{ix}\hat{I}_{jx} - \hat{I}_{iy}\hat{I}_{jy} \right) . \end{aligned} \quad (5.37)$$

Podkreślimy, że we wzorze (5.37) D_{zz}^{ij} jest składową tensora oddziaływania dipolowego jąder i, j w układzie współrzędnych, w którym oś z pokrywa się z osią rotacji próbki.

Jeśli kąt między osią rotacji próbki i zewnętrznym polem magnetycznym \vec{B}_0 oznaczymy przez γ , to $b_z = \cos \gamma$ i wzór (5.37) możemy zapisać w postaci

$$\langle \hat{H}_d^{(0)} \rangle = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \gamma - 1) \cdot \hat{H}_d^{(0)} , \quad (5.38)$$

gdzie

$$\hat{H}_d^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{i>j} D_{zz}^{ij} (2\hat{I}_{iz}\hat{I}_{jz} - \hat{I}_{ix}\hat{I}_{jx} - \hat{I}_{iy}\hat{I}_{jy}) .$$

Ze wzoru (5.38) wynika, że w przypadku gdy

$$3 \cos^2 \gamma - 1 = 0 , \quad (5.39)$$

oddziaływania dipolowe między jądrami znikają, a więc widmo MRJ w tym przypadku będą określały inne oddziaływania jąder, które nie uśredniają się do zera wskutek rotacji próbki.

Ze wzoru (5.39) otrzymujemy, że kąt γ , przy którym zanikają oddziaływania dipolowe jest równy

$$\gamma = \arccos \left(\sqrt{\frac{1}{3}} \right) = 54^{\circ}44' . \quad (5.40)$$

Kąt γ równy $54^{\circ}44'$ nosi nazwę kąta magicznego, a spektroskopia otrzymywania w ciałach stałych widm MRJ o wysokiej zdolności rozdzielczej za pomocą rotacji próbki wokół kąta magicznego nazywa się spektroskopią MAS (od angielskiej nazwy – Magic-Angle-Spinning) [5.1, 5.2].

Przekonajmy się teraz, że w spektroskopii MAS hamiltonian przesunięcia chemicznego nie uśrednia się do zera. Hamiltonian przesunięcia chemicznego w przybliżeniu silnego zewnętrznego pola magnetycznego ma postać (patrz rozdział 4)

$$\hat{H}_{pc}^{(0)} = \omega_0 \sum_{i=1}^N \sigma_{zz}^i \hat{I}_z^i . \quad (5.41)$$

Tu σ_{zz}^i - zz -składowa tensora przesunięcia chemicznego i -go jądra w układzie odniesienia, w którym oś z równoległa jest do \vec{B}_0 .

Z prawa transformacji tensorów drugiego rzędu wynika

$$\sigma_{zz}^i = \sum_{k,l} \sigma_{kl}^i \cdot b_k b_l . \quad (5.42)$$

Ze wzoru (5.42) dla uśrednionej zz -składowej tensora przesunięcia chemicznego otrzymujemy

$$\langle \sigma_{zz}^i \rangle = \frac{3}{2} \sigma^i (1 - \cos^2 \gamma) - \frac{1}{2} (3 \cos^2 \gamma - 1) \cdot \sigma_{z_1 z_1}^i . \quad (5.43)$$

Tu

$$\sigma^i = \frac{1}{3} (\sigma_{xx}^i + \sigma_{yy}^i + \sigma_{zz}^i) \quad (5.44)$$

- izotropowa część tensora przesunięcia chemicznego, a $\sigma_{z_1 z_1}^i$ - składowa tensora przesunięcia chemicznego w układzie współrzędnych, gdy oś z_1 pokrywa się z osią rotacji próbki.

Jak wynika, ze wzoru (5.43) przy rotacji próbki wokół kąta magicznego (5.40) efektywny hamiltonian przesunięcia chemicznego ma postać

$$\langle \hat{H}_{pc}^{(0)} \rangle = \omega_0 \sum_{i=1}^N \sigma^i \hat{I}_z^i \neq 0 . \quad (5.45)$$

Więc spektroskopia MAS umożliwia otrzymanie widma MRJ w ciałach stałych o wysokiej rozdzielczości i zmierzenie izotropowych składowych tensorów przesunięcia chemicznego jąder.

Niestety spektroskopia MAS wymaga dużej częstości rotacji próbki, co nie zawsze może być spełnione praktycznie. Przy małych częstościach rotacji próbki z obu stron sygnału wysokiej rozdzielczości występują rotacyjne pasma boczne i zmniejszenie rozdzielczości linii głównego widma. Zwiększając szybkość rotacji powodujemy oddalanie się pasm bocznych i spadek ich natężenia.

Ćwiczenia do § 5.1.3

1. Udowodnić wzory (5.33), (5.35) i (5.36).
2. Udowodnić wzór (5.42).
3. Udowodnić wzór (5.43). Wskazówka: Wynik uśrednienia (5.42) nie musi się zmienić jeżeli założymy, że próbka jest nieruchoma, a pole magnetyczne \vec{B}_0 wiruje wokół osi z (oś z - oś rotacji próbki) z prędkością ω_r . Wtedy uśrednieniu podlegają wielkości $(b_k b_l)$.
4. Wykazać, że w spektroskopii MAS oddziaływania dipolowe między jądrami mającymi różne współczynniki magnetogiryczne uśredniają się do zera.
5. Wykazać, że w spektroskopii MAS oddziaływania kwadrupolowe uśredniają się do zera.

5.2. Sygnał precesji swobodnej

5.2.1. Twierdzenie Lowe-Norberga

Twierdzenie Lowe-Norberga dotyczy związku między sygnałem precesji swobodnej i widmem magnetycznego rezonansu rejestrowanym metodą fali ciągłej [5.11, 5.12]. To twierdzenie brzmi: sygnał precesji swobodnej i widmo MRJ związane są między sobą transformacją Fouriera. Udowodnimy to twierdzenie.

Rozważmy najpierw postać operatora macierzy gęstości układu jąder magnetycznych znajdujących się w silnym stałym i jednorodnym polu magnetycznym o indukcji \vec{B}_0 ($\vec{B}_0 \parallel z$). Po upływie czasu relaksacji spin-sieci T_1 układ spinów będzie znajdował się w stanie równowagi termicznej z otoczeniem i, zgodnie z (2.106), operator macierzy gęstości układu ma postać

$$\hat{\rho}(0) = Z^{-1} \exp(-\beta \hat{H}) . \quad (5.46)$$

Tu

$$Z = \text{Tr}[\exp(-\beta \hat{H})] \quad (5.47)$$

i \hat{H} - hamiltonian oddziaływania magnetycznych jąder.

W dalszym ciągu będziemy, jak zwykle zakładać, że w przybliżeniu silnego zewnętrznego pola (patrz § 4.2) hamiltonian \hat{H} możemy zapisać w postaci

$$\hat{H} = -\omega_0 \hat{I}_z + \hat{H}_{od}^{(0)} , \quad (5.48)$$

gdzie $\omega_0 = \gamma B_0$ i $\hat{H}_{od}^{(0)}$ - hamiltonian oddziaływania magnetycznych jąder przy $B_0 = 0$,

$$[\hat{H}_{od}^{(0)}, \hat{I}_z] = 0 . \quad (5.49)$$

Ponieważ w przypadku silnego zewnętrznego pola $\omega_0 \gg \|H_{od}^{(0)}\|$, we wzorze (5.46) możemy założyć, że

$$\hat{H} \approx -\omega_0 \hat{I}_z , \quad (5.50)$$

a zatem

$$\hat{\rho}(0) \sim \exp(\beta \omega_0 \hat{I}_z) . \quad (5.51)$$

Zwykle stosowane w MRJ magnesy są takie, że na przykład dla protonów częstość rezonansowa $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ wynosi kilkaset MHz. Niech $\omega_0 = 600$ MHz rad. Wtedy łatwo sprawdzić, że przy $T = 300$ K ($\approx 6 \cdot 10^6$ MHz)

$$\frac{\beta\omega_0}{2} \cong 5 \cdot 10^{-5}, \quad (5.52)$$

a więc we wzorze (5.51), korzystając z tego, że $\beta\omega_0 \ll 1$, możemy w rozwinięciu wykładniczej funkcji pozostawić tylko pierwsze dwa wyrazy, czyli

$$\hat{\rho}(0) \sim 1 + \beta\omega_0 \hat{I}_z. \quad (5.53)$$

Przypuśćmy teraz, że w chwili $t = 0$ na układ spinowy zaczyna działać zmienne pole magnetyczne o częstości ω_0 . W § 5.1.1 widzieliśmy, że w obecności zmiennego pola radiowego ewolucję układu spinowego najłatwiej rozpatrywać w wirującym układzie współrzędnych. Zgodnie z (5.10) równanie ruchu dla operatora macierzy gęstości $\hat{\rho}_r$ w wirującym układzie współrzędnych ma postać

$$i \frac{\partial \hat{\rho}_r}{\partial t} = -\omega_1 [\hat{I}_x, \hat{\rho}_r] + [\hat{H}_{od}^{(0)}, \hat{\rho}_r]. \quad (5.54)$$

Jeżeli $\omega_1 \gg \|\hat{H}_{od}^{(0)}\|$ (przybliżenie silnego pola radiowego), to drugi wyraz po prawej stronie równania (5.54) możemy pominąć. Prowadzi to do równania

$$i \frac{\partial \hat{\rho}_r}{\partial t} = -\omega_1 [\hat{I}_x, \hat{\rho}_r]. \quad (5.55)$$

Rozwiązanie równania (5.55) ma postać (patrz (2.89))

$$\hat{\rho}_r(t) = \exp(i\omega_1 t \hat{I}_x) \hat{\rho}_r(0) \exp(-i\omega_1 t \hat{I}_x). \quad (5.56)$$

Ponieważ

$$\hat{\rho}_r(0) = \hat{\rho}(0) \sim 1 + \beta\omega_0 \hat{I}_z, \quad (5.57)$$

po podstawieniu (5.57) do (5.56) otrzymujemy

$$\hat{\rho}_r(t) \sim \beta\omega_0 \left(e^{i\omega_1 t \hat{I}_x} \hat{I}_z e^{-i\omega_1 t \hat{I}_x} \right) = \quad (5.58)$$

$$= \beta\omega_0 \left[\hat{I}_z \cos(\omega_1 t) + \hat{I}_y \sin(\omega_1 t) \right]. \quad (5.59)$$

Jeżeli czas trwania impulsu pola radiowego t_i jest równy $\omega_1 t_i = \pi/2$ (impuls 90°), to, jak wynika ze wzoru (5.59), operator macierzy gęstości w chwili t_i po działaniu impulsu 90° ma postać

$$\hat{\rho}_r(t) \sim \beta\omega_0 \hat{I}_y . \quad (5.60)$$

Następną ewolucję operatora macierzy gęstości w wirującym układzie współrzędnych opisuje równanie

$$i \frac{\partial \hat{\rho}_r}{\partial t} = [\hat{H}_{od}^{(0)}, \hat{\rho}_r] , \quad (5.61)$$

które ma rozwiązanie

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_r(t) &= e^{-i\hat{H}_{od}^{(0)}(t-t_i)} \hat{\rho}_r(t_i) e^{i\hat{H}_{od}^{(0)}(t-t_i)} = \\ &= -\beta\omega_0 e^{-i\hat{H}_{od}^{(0)}(t-t_i)} \hat{I}_y e^{i\hat{H}_{od}^{(0)}(t-t_i)} . \end{aligned} \quad (5.62)$$

Zgodnie z (5.3), operator macierzy gęstości w laboratoryjnym układzie odniesienia ma postać

$$\hat{\rho}(t) = e^{i\omega_0 \hat{I}_z} \hat{\rho}_r(t) e^{-i\omega_0 \hat{I}_z} . \quad (5.63)$$

Biorąc pod uwagę (5.62) i (5.49), ze wzoru (5.63) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t) &\sim \beta\omega_0 [e^{-i\hat{H}t} e^{i\hat{H}_{od}^{(0)}t_i} \hat{I}_y e^{-i\hat{H}_{od}^{(0)}t_i} e^{i\hat{H}t}] \cong \\ &\cong \beta\omega_0 [e^{-i\hat{H}t} \hat{I}_y e^{i\hat{H}t}] . \end{aligned} \quad (5.64)$$

Tu założyliśmy, że $\|\hat{H}_{od}^{(0)}\|t_i \ll 1$. We wzorze (5.64) \hat{H} jest hamiltonianem układu (5.48).

Jeżeli dla rejestracji sygnału magnetycznego rezonansu jądrowego stosujemy detekcję kwadraturową (patrz § 1.2.3) tj. rejestrujemy jednocześnie dwa sygnały MRJ proporcjonalne $\langle M_x \rangle$ i $\langle M_y \rangle$, dogodnie jest rozpatrywać sumę tych dwu sygnałów w postaci urojonego „sygnału”, czyli sygnału $\langle M_+ \rangle = \langle M_x \rangle + i\langle M_y \rangle$

$$V(t) \sim Tr(\hat{\rho}(t) \cdot \hat{I}_+) . \quad (5.65)$$

Po podstawieniu (5.64) do (5.65) znajdujemy

$$V(t) \sim Tr(e^{-i\hat{H}t} \hat{I}_y e^{i\hat{H}t} \cdot \hat{I}_+) . \quad (5.66)$$

Unormowana funkcja

$$G_0(t) = \frac{\text{Tr}\left(e^{-i\hat{H}t} \hat{I}_y e^{i\hat{H}t} \cdot \hat{I}_y\right)}{\text{Tr}\left(\hat{I}_y \hat{I}_y\right)} \quad (5.67)$$

opisuje zanik rejestrowanego sygnału MRJ i nosi nazwę sygnału precesji swobodnej (w języku angielskim – free induction decay (FID)).

Przypuśćmy, że znamy funkcje własne i wartości własne operatora \hat{H}

$$\hat{H}|a\rangle = E_a|a\rangle . \quad (5.68)$$

Ze wzoru (5.48) wynika, że funkcje $|a\rangle$ są funkcjami własnymi operatora \hat{I}_z . Stosując (3.64) i (3.65), wzór (5.67) możemy zapisać w następującej macierzowej postaci

$$G_0(t) = \frac{\sum_{E_a > E_b} e^{i(E_b - E_a)t} |\langle a|\hat{I}_y|b\rangle|^2}{\sum_{a,b} |\langle a|\hat{I}_y|b\rangle|^2} . \quad (5.69)$$

Stosując właściwości δ - funkcji Diraca [5.5, 5.13]

$$\int_0^{\infty} f(\omega)\delta(\omega - \omega_1)d\omega = f(\omega_1) , \quad (5.70)$$

przekształcimy wzór (5.69) do postaci

$$G_0(t) = \int_0^{\infty} f(\omega) \cdot e^{-i\omega t} d\omega , \quad (5.71)$$

gdzie

$$f(\omega) = \frac{\sum_{E_a > E_b} |\langle a|\hat{I}_y|b\rangle|^2 \delta(E_a - E_b - \omega)}{\sum_{a,b} |\langle a|\hat{I}_y|b\rangle|^2} . \quad (5.72)$$

Z porównania (5.72) i (4.144) widzimy, że funkcja $f(\omega)$ opisuje kształt sygnału MRJ rejestrowanego metodą fali ciągłej, a więc $G_0(t)$ i $f(\omega)$ związane są między sobą za pomocą transformacji Fouriera. W ten sposób wykazaliśmy słuszność twierdzenia Lowe-Norberga.

Odwrotne przekształcenie Fouriera wzoru (5.71) daje

$$f(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} G_0(t) \cdot e^{i\omega t} dt . \quad (5.73)$$

Ćwiczenia do § 5.2.1

1. Udowodnić wzór (5.57).
2. Przy podstawieniu (5.57) do (5.56) pominęliśmy 1 we wzorze (5.57). Wy tłumaczyć prawidłowość takiego postępowania.
3. Wykazać, że wzór (5.67) możemy również zapisać w postaci

$$G_0(t) = \frac{\text{Tr}\left(e^{-i\hat{H}t} \hat{I}_- e^{i\hat{H}t} \cdot \hat{I}_+\right)}{\text{Tr}\left(\hat{I}_- \hat{I}_+\right)}, \quad (5.74)$$

gdzie $\hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$.

4. Udowodnić wzory (5.69), (5.71) i (5.72).
5. Obliczyć sygnał precesji swobodnej dwuspinowego układu, którego hamiltonian oddziaływania ma postać wzoru (4.66).
6. Obliczyć sygnał precesji swobodnej układu dwuspinowego z hamiltonianem oddziaływania postaci (4.133).
7. Obliczyć sygnał precesji swobodnej jądra kwadrupolowego o spinie $I = 3/2$, hamiltonian którego wynosi

$$\hat{H} = -\omega_0 \hat{I}_z + \frac{1}{2} Q_{zz} [3\hat{I}_z^2 - I(I+1)].$$

5.2.2. Momenty widma MRJ i sygnał precesji swobodnej

Różniczkując wzór (5.71) n razy względem t , znajdujemy

$$\left. \frac{d^n G_0(t)}{dt^n} \right|_{t=0} = (-i)^n \int_0^\infty \omega^n f(\omega) d\omega. \quad (5.75)$$

Ponieważ, jak wynika ze wzorów (5.71) i (5.72)

$$G_0(0) = \int_0^\infty f(\omega) d\omega = 1, \quad (5.76)$$

to, biorąc pod uwagę (4.139), otrzymujemy

$$M_n = (i)^n \frac{1}{G_0(0)} \left. \frac{d^n G_0(t)}{dt^n} \right|_{t=0}. \quad (5.77)$$

Momenty widma MRJ związane więc są w prosty sposób z pochodnymi krzywej sygnału precesji swobodnej $G_0(t)$ przy $t = 0$. Związek ten umożliwi natychmiastowe otrzymanie wyrażenia na moment rzędu n . Stosując definicję superoperatora Liouville'a (2.109), zapiszmy wzór (5.74) w postaci

$$G_0(t) = \frac{\text{Tr} \left[\left(\exp(-i\hat{L}t) \hat{I}_- \right) \hat{I}_+ \right]}{\text{Tr}(\hat{I}_- \hat{I}_+)} , \quad (5.78)$$

gdzie

$$\hat{L} = [\hat{H}, \dots]$$

jest superoperatorem Liouville'a.

Różniczkując (5.78) i uwzględniając (5.77), otrzymujemy

$$M_1 = \frac{\text{Tr} \left(\hat{L} \hat{I}_- \right) \hat{I}_+}{\text{Tr}(\hat{I}_- \hat{I}_+)} = \frac{\text{Tr}([\hat{H}, \hat{I}_-] \hat{I}_+)}{\text{Tr}(\hat{I}_- \hat{I}_+)} , \quad (5.79)$$

$$M_2 = \frac{\text{Tr} \left(\hat{L}^2 \hat{I}_- \right) \hat{I}_+}{\text{Tr}(\hat{I}_- \hat{I}_+)} = \frac{\text{Tr}([\hat{H}, [\hat{H}, \hat{I}_-]] \hat{I}_+)}{\text{Tr}(\hat{I}_- \hat{I}_+)} , \quad (5.80)$$

$$M_3 = \frac{\text{Tr} \left(\hat{L}^3 \hat{I}_- \right) \hat{I}_+}{\text{Tr}(\hat{I}_- \hat{I}_+)} = \frac{\text{Tr}([\hat{H}, [\hat{H}, [\hat{H}, \hat{I}_-]]] \hat{I}_+)}{\text{Tr}(\hat{I}_- \hat{I}_+)} , \quad (5.81)$$

.....,

$$M_n = \frac{\text{Tr} \left(\hat{L}^n \hat{I}_- \right) \hat{I}_+}{\text{Tr}(\hat{I}_- \hat{I}_+)} = \frac{\text{Tr}([\hat{H}, [\hat{H}, [\dots, [\hat{H}, \hat{I}_-] \dots]]] \hat{I}_+)}{\text{Tr}(\hat{I}_- \hat{I}_+)} . \quad (5.82)$$

We wzorach (5.79)-(5.82) hamiltonian \hat{H} ma postać (5.48), a więc opisują zwykłe momenty widma MRJ, tj. momenty względem $\omega = 0$ (patrz koniec § 4.2.3). Jednak ze wzorów (5.77) i (5.74) łatwo znaleźć wyrażenia na centralne momenty m_n widma MRJ (momenty względem $\omega = \omega_0$). Uwzględniając komutacyjny związek (5.49) i biorąc pod uwagę (3.74) i (3.75), zapiszmy wzór (5.74) w postaci

$$G_0(t) = \frac{1}{\text{Tr}(\hat{I}_- \hat{I}_+)} e^{-i\omega_0 t} \text{Tr} \left(e^{-i\hat{H}_{od}^{(0)} t} \hat{I}_- e^{i\hat{H}_{od}^{(0)} t} \hat{I}_+ \right) = e^{-i\omega_0 t} G_0^{(0)}(t) , \quad (5.83)$$

gdzie

$$G_0^{(0)}(t) = \frac{\text{Tr} \left[e^{-i\hat{H}_{od}^{(0)}t} \hat{I}_- e^{i\hat{H}_{od}^{(0)}t} \hat{I}_+ \right]}{\text{Tr}(\hat{I}_- \hat{I}_+)} . \quad (5.84)$$

Po podstawieniu (5.83) do (5.71) otrzymujemy

$$G_0^{(0)}(t) = \int_0^{\infty} f(\omega) \cdot e^{-i(\omega - \omega_0)t} d\omega . \quad (5.85)$$

Biorąc pod uwagę, że krzywa rezonansowa $f(\omega)$ ma maksimum przy $\omega \approx \omega_0$, wzór (5.85) możemy zapisać w postaci

$$G_0^{(0)}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\Delta) \cdot e^{-i\Delta \cdot t} d\Delta , \quad (5.86)$$

gdzie $\Delta = \omega - \omega_0$.

Różniczkując n razy (5.86), znajdujemy

$$\left. \frac{d^n G_0^{(0)}(t)}{dt^n} \right|_{t=0} = (-i)^n \int_{-\infty}^{\infty} \Delta^n f(\Delta) d\Delta .$$

Stąd, uwzględniając (4.191), mamy

$$m_n = (i)^n \frac{1}{G_0^{(0)}(0)} \left. \frac{d^n G_0^{(0)}(t)}{dt^n} \right|_{t=0} . \quad (5.87)$$

Z porównania (5.77) i (5.87) widzimy, że centralne momenty widma MRJ określone są pochodnymi funkcji $G_0^{(0)}(t)$, która opisuje zanik amplitudy sygnału precesji swobodnej.

Wprowadzając superoperator Liouville'a \hat{L}_0

$$\hat{L}_0 = [\hat{H}_{od}^{(0)}, \dots] , \quad (5.88)$$

możemy zapisać funkcję $G_0^{(0)}(t)$ w postaci

$$G_0^{(0)}(t) = \frac{\text{Tr} \left[\exp(-i\hat{L}_0 t) \hat{I}_- \hat{I}_+ \right]}{\text{Tr}(\hat{I}_- \hat{I}_+)} , \quad (5.89)$$

Rozwinięcie funkcji $\exp(-i\hat{L}_0 t)$ w szereg Taylora daje

$$G_0^{(0)}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} m_n t^n . \quad (5.90)$$

Centralne momenty widma MRJ są więc współczynnikami w rozwinięciu funkcji $G_0^{(0)}(t)$ w szereg Taylora.

Ćwiczenia do § 5.2.2

1. Wykazać, że wzór (5.80) jest równoważny wzorowi (4.157).
2. Udowodnić wzór (5.83).
3. Pokazać, że wzór (5.83) można zapisać w postaci

$$G_0(t) = e^{-i\omega_0 t} G_{0S}^{(0)}(t) + e^{-i(\omega_0 t + \frac{\pi}{2})} G_{0A}^{(0)}(t) ,$$

gdzie

$$G_{0S}^{(0)}(t) = 1 + \frac{1}{2!} m_2 t^2 + \frac{1}{4!} m_4 t^4 + \dots + \frac{1}{(2n)!} m_{2n} t^{2n} + \dots ,$$

$$G_{0A}^{(0)}(t) = m_1 t + \frac{1}{3!} m_3 t^3 + \dots + \frac{1}{(2n+1)!} m_{2n+1} t^{2n+1} + \dots .$$

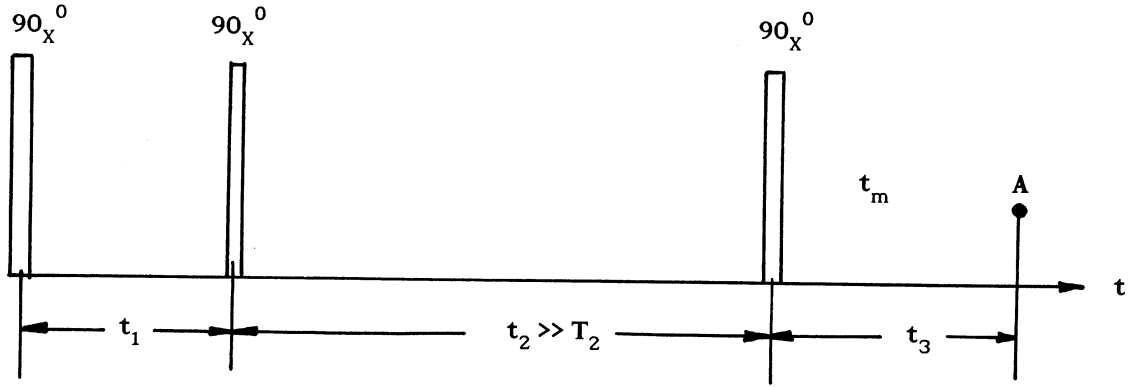
4. Wykazać, że

$$m_n = \frac{\text{Tr}\left(\hat{L}_0^n \hat{I}_-\right) \hat{I}_+}{\text{Tr}\left(\hat{I}_- \hat{I}_+\right)} .$$

5.3. Problem „martwego” czasu w spektroskopii impulsowej MRJ

Ze wzorów (5.77) i (5.87) wynika, że dokładność pomiaru momentów widma MRJ m_n zależy od dokładności wiedzy o zaniku sygnału precesji swobodnej w zakresie $t = 0$. Jednak właśnie odcinek sygnału precesji swobodnej przy $t = 0$ nie jest obserwowany doświadczalnie wskutek istnienia tzw. czasu „martwego” odbiornika, tj. czasu po działaniu na układ impulsem radiowym, w ciągu którego sygnał nie może być rejestrowany. Więc zawsze, ze względu na charakterystykę układów elektronicznych odbiornika, istnieje czas opóźnienia akwizycji doświadczalnych danych.

Obecnie istnieje kilka doświadczalnych metod rozwiązania problemu „martwego” czasu. Rozpatrzmy jedną z metod, polegającą na zastosowaniu sekwencji z trzech impulsów 90° , przedstawioną na rys. 5.1 [5.14].



Rys.5.1. Sekwencja impulsów, zastosowanie której pozwala zmierzyć $G_0(t)$ przy $t \approx 0$

W chwili $t = 0$ na układ momentów magnetycznych znajdujących się w stanie równowagi termicznej (operator macierzy gęstości ma postać (5.57)) działa impuls 90^0 . Po działaniu na układ spinowy impulsem radiowym operator macierzy gęstości w chwili t_1 opisuje wzór (5.64).

W chwili $t = t_1$ na układ spinowy znów działa impuls 90^0 i operator macierzy gęstości przyjmuje postać

$$\hat{\rho}(t_1) \sim e^{i\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} e^{-i\hat{H}t_1} \hat{I}_y e^{i\hat{H}t_1} e^{-i\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} = \quad (5.91)$$

$$= e^{-i\hat{H}_p t_1} \hat{I}_z e^{i\hat{H}_p t_1}, \quad (5.92)$$

gdzie

$$\hat{H}_p = e^{i\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} \hat{H} e^{-i\frac{\pi}{2}\hat{I}_x}. \quad (5.93)$$

Po działaniu na układ drugim impulsem radiowym ewolucję operatora macierzy gęstości układu opisuje wzór

$$\hat{\rho}(t_1, t_2) \sim e^{-i\hat{H}t_2} e^{-i\hat{H}_p t_1} \hat{I}_z e^{i\hat{H}_p t_1} e^{i\hat{H}t_2}. \quad (5.94)$$

Korzystając ze wzoru (5.94), znajdujemy, że średnia wartość zetowej składowej wypadkowego momentu magnetycznego układu M_z

$$\begin{aligned} \langle M_z \rangle &\sim \text{Tr} \hat{\rho}(t_1, t_2) \hat{I}_z = \\ &= \text{Tr} (e^{-i\hat{H}_p t_1} \hat{I}_z e^{i\hat{H}_p t_1} \hat{I}_z) \end{aligned} \quad (5.95)$$

nie zależy od czasu t_2 , ponieważ $[\hat{H}, \hat{I}_z] = 0$. Natomiast średnie wartości składowych wektora \vec{M} wzdłuż osi x i y zanikają z czasem relaksacji spin-spin T_2 i przy $t_2 \gg T_2$ musi być [5.9]

$$\langle M_x \rangle = \langle M_y \rangle = 0 . \quad (5.96)$$

Więc, jeżeli $t_2 \gg T_2$, to operator macierzy gęstości będzie niezależny od czasu t_2 i, zgodnie z równaniem Liouville'a dla $\hat{\rho}$, operator $\hat{\rho}$ musi spełniać warunek

$$[\hat{\rho}(t_1, t_2 \gg T_2), \hat{H}] = 0 . \quad (5.97)$$

W przypadku komutacji operatora macierzy gęstości $\hat{\rho}$ i hamiltonianu układu \hat{H} mówi się, że układ znajduje się w stanie quasi-równowagi [5.9, 5.10]. Wtedy dla operatora $\hat{\rho}$ możemy zapisać (patrz (5.46))

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t_1, t_2 \gg T_2) &= Z^{-1} \exp(-\beta_s \hat{H}), \\ \beta_s &= \frac{h}{2\pi kT_s}. \end{aligned} \quad (5.98)$$

We wzorze (5.98) T_s różni się od temperatury T próbki we wzorze (5.46) (stąd pochodzi nazwa stanu – quasi-równowagi [5.9]).

Stosując przybliżenie silnego zewnętrznego pola magnetycznego ($\omega_0 \gg \|\hat{H}_{od}^{(0)}\|$) i przybliżenie wysokich temperatur ($\beta_s \gg \|\hat{H}\|$), ze wzoru (5.98) otrzymujemy

$$\hat{\rho}(t_1, t_2 \gg T_2) \sim \beta_s \omega_0 \hat{I}_z = A \hat{I}_z , \quad (5.99)$$

gdzie A jest stałą i, zgodnie z (5.99)

$$A = \frac{\text{Tr}[\rho(t_1, t_2 \gg T_2) \cdot \hat{I}_z]}{\text{Tr}(\hat{I}_z^2)} . \quad (5.100)$$

Podstawiając (5.94) do (5.100) znajdujemy

$$\begin{aligned} A &= \beta_s \omega_0 \frac{1}{\text{Tr}(\hat{I}_z^2)} \text{Tr} \left(e^{-i\hat{H}_p t_1} \hat{I}_z e^{i\hat{H}_p t_1} \hat{I}_z \right) = \\ &= \beta_s \omega_0 \frac{1}{\text{Tr}(\hat{I}_y^2)} \text{Tr} \left(e^{-i\hat{H}_p t_1} \hat{I}_y e^{i\hat{H}_p t_1} \hat{I}_y \right) . \end{aligned} \quad (5.101)$$

Z porównania (5.101) i (5.67) widzimy, że

$$A \sim G_0(t_1) ,$$

zatem operator macierzy gęstości przy $t_2 \gg T_2$ jest proporcjonalny do

$$\hat{\rho}(t_1, t_2 \gg T_2) \sim G_0(t_1) \cdot \hat{I}_z . \quad (5.102)$$

Niech teraz po upływie czasu $t_2 \gg T_2$ na układ spinowy znów działa impuls 90° . Wtedy zanik rejestrowanego sygnału MRJ po działaniu na układ spinowy impulsem radiowym opisuje wzór (patrz § 5.2.1)

$$V(t_1, t_3) = B \cdot G_0(t_1) \cdot G_0(t_3) . \quad (5.103)$$

We wzorze (5.103) współczynnik B zależy od temperatury próbki T , indukcji pola zewnętrznego B_0 , stałych Boltzmanna i Plancka i nie zależy od czasu.

Z otrzymanego wzoru (5.103) wynika, że jeżeli wybieramy $t_3 \gg t_m$ (t_m - „martwy” czas odbiornika), to obserwowaną zależność amplitudy sygnału w punkcie A (rys.5.1) od czasu t_1 , opisuje wzór

$$V(t_1, t_3 = \text{const}) = C \cdot G_0(t_1) , \quad (5.104)$$

gdzie C jest stałą.

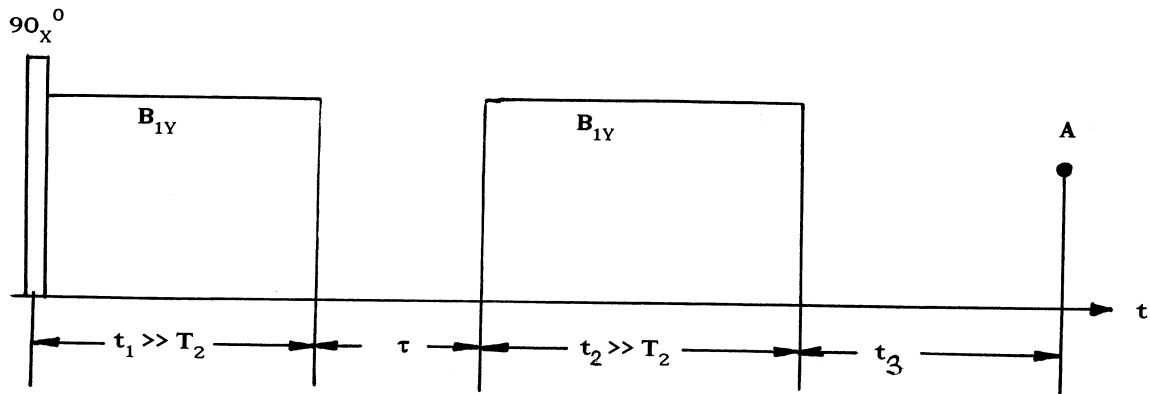
Stosowanie sekwencji z trzech impulsów 90° (rys.5.1) pozwala więc zaobserwować zależność sygnału precesji swobodnej od czasu nawet w zakresie $t \cong 0$. Jeśli $t_1 = 0$, to dwa pierwsze impulsy 90° tworzą jeden impuls 180° i

$$V(t_1 = 0, t_3 = \text{const}) = C . \quad (5.105)$$

Na zakończenie obecnego paragrafu należy podkreślić, że wyżej wszędzie zakładaliśmy, iż w czasie ewolucji układu możemy pominąć relaksacyjne procesy spin-sieć, tj. zakładaliśmy, że $t_1 + t_2 + t_3 \ll T_1$. Łatwo wykazać, że dla przedstawionej na rys.5.1 sekwencji impulsów zależność sygnału w punkcie A od czasu t_2 ($t_2 \gg T_2$, $t_1 = \text{const}$, $t_3 = \text{const}$) odzwierciedla relaksacyjne procesy spin-sieć i pozwala zmierzyć czas relaksacji spin-sieć T_1 .

Ćwiczenia do § 5.3

1. Udowodnić wzór (5.95).
2. Udowodnić wzory (5.101), (5.102) i (5.103).
3. I.J.Lowe ze współpracownikami dla rozwiązania problemu „martwego” czasu zaproponowali następującą sekwencję impulsów [5.14, 5.16]



W chwili $t = 0$ na układ momentów magnetycznych znajdujących się w stanie równowagi działa impuls 90^0 (w wirującym układzie współrzędnych wektor indukcji pola radiowego \vec{B}_1 pokrywa się z osią x). Po działaniu impulsu 90_x^0 na układ spinowy działają dwa długie ($t_i \gg T_2$) ujarzmiające spiny (patrz ćwiczenie 3 do § 5.1.2) impulsy. W wirującym układzie współrzędnych wektor indukcji pola radiowego \vec{B}_1 tych impulsów pokrywa się z osią y , tj. faza pola radiowego długich impulsów jest przesunięta względem fazy pola radiowego pierwszego impulsu o 90^0 . Wykazać, że zależność amplitudy sygnału MRJ w punkcie A od czasu τ między dwoma długimi impulsami opisuje wzór

$$V(\tau) = C \cdot G_0(\tau) ,$$

gdzie C jest stałą.

5.4. Metody wieloimpulsowe zwięzania widm MRJ w ciałach stałych

W paragrafie 5.1.3 widzieliśmy, że rotacja próbki wokół kąta magicznego wywołuje redukcję oddziaływań dipolowych w ciałach stałych. Oddziaływania dipolowe mogą być również zredukowane, jeśli na układ spinowy działa silne nierezonansowe ($\omega \neq \omega_0$) pole radiowe, dla którego (patrz § 5.1.2)

$$\Delta = \omega_0 - \omega = \frac{\omega_1}{\sqrt{2}} . \quad (5.106)$$

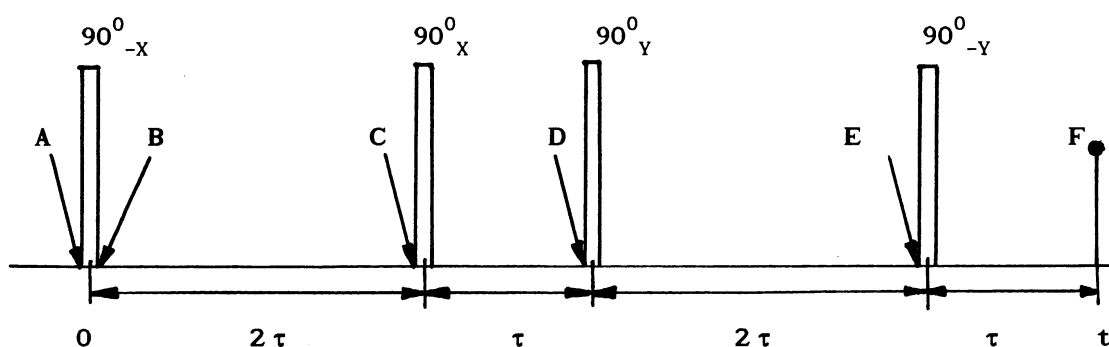
W tym przypadku, jak widać ze wzoru (5.18), efektywne pole magnetyczne w wirującym układzie współrzędnych tworzy kąt magiczny ($\theta_{ef} = 55^044'$) z osią z i wirujące wokół kąta magicznego momenty magnetyczne powodują redukcję oddziaływań dipolowych (patrz § 5.1.2). Niestety w przypadku, kiedy na układ spinowy działa silne pole radiowe nie istnieje

możliwość zaobserwowania słabego sygnału magnetycznego rezonansu. Jeżeli jednak zamiast ciągle działającego na układ spinowy pola radiowego zastosować sekwencję impulsów, to między impulsami powstają „okna”, gdy nie działa pole radiowe i gdy możemy zarejestrować sygnał magnetycznego rezonansu. Obecnie istnieje kilka metod wieloimpulsowych, które pozwalają zredukować oddziaływania dipolowe w ciałach stałych [5.1, 5.2]. Rozpatrzmy metody wieloimpulsowe redukcji oddziaływań dipolowych na przykładzie sekwencji czterech impulsów 90° (rys.5.2). Sekwencja ta nosi nazwę WHH-4 od nazwiska jej odkrywców – Waugh, Hubera i Haeberlena [5.17].

Niech w chwili $t = 0$ (punkt *A* na rys.5.2) operator macierzy gęstości w wirującym układzie współrzędnych ma postać

$$\hat{\rho}_r(0) = \hat{\rho}(0) . \quad (5.107)$$

Tu $\hat{\rho}(0)$ - operator macierzy gęstości w laboratoryjnym układzie współrzędnych.



Rys.5.2. Sekwencja WHH-4 stosowana w ciałach stałych dla redukcji oddziaływań dipolowych

Po działaniu na układ spinowy pierwszym impulsem 90°_{-x} (wskaźnik $(-x)$ oznacza, że w wirującym układzie współrzędnych wektor indukcji pola radiowego \vec{B}_1 jest skierowany wzdłuż osi $-x$) macierz gęstości, zgodnie z (5.56), przyjmuje postać (punkt *B* na rys.5.2)

$$\hat{\rho}_r(t_i) \sim \exp\left(-i\frac{\pi}{2}\hat{I}_x\right)\hat{\rho}_r(0)\exp\left(i\frac{\pi}{2}\hat{I}_x\right) , \quad (5.108)$$

gdzie $t_i = (\pi/2)\omega_1$ i ω_1 - indukcja (w jednostkach częstości $\omega_1 = B_1/\gamma$) pola magnetycznego impulsu radiowego.

Następną ewolucję operatora macierzy gęstości w rotującym układzie współrzędnych opisuje równanie (5.61), rozwiązaniem którego jest (punkt *C* na rys.5.2)

$$\hat{\rho}_r(2\tau) \sim \exp(-2i\hat{H}_{od}^{(0)}\tau)\hat{\rho}_r(t_i)\exp(2i\hat{H}_{od}^{(0)}\tau). \quad (5.109)$$

Po działaniu na układ spinowy drugim impulsem 90_x^0 operator macierzy gęstości w chwili 3τ (punkt *D* na rys.5.2) ma postać

$$\hat{\rho}_r(3\tau) \sim \exp(-i\hat{H}_{od}^{(0)}\tau)\exp\left(i\frac{\pi}{2}\hat{I}_x\right)\hat{\rho}_r(2\tau)\exp\left(-i\frac{\pi}{2}\hat{I}_x\right)\exp(i\hat{H}_{od}^{(0)}\tau). \quad (5.110)$$

Po działaniu na układ spinowy trzecim impulsem radiowym 90_y^0 operator macierzy gęstości w chwili 5τ (punkt *E* na rys.5.2) przyjmuje postać

$$\hat{\rho}_r(5\tau) \sim \exp(-2i\hat{H}_{od}^{(0)}\tau)\exp\left(i\frac{\pi}{2}\hat{I}_y\right)\hat{\rho}_r(3\tau)\exp\left(-i\frac{\pi}{2}\hat{I}_y\right)\exp(2i\hat{H}_{od}^{(0)}\tau). \quad (5.111)$$

Ostatni, czwarty impuls 90_{-y}^0 i następna swobodna ewolucja układu spinowego sprowadza operator macierzy gęstości do postaci (punkt *F* na rys.5.2)

$$\hat{\rho}_r(6\tau) \sim \exp(-i\hat{H}_{od}^{(0)}\tau)\exp\left(-i\frac{\pi}{2}\hat{I}_y\right)\hat{\rho}_r(5\tau)\exp\left(i\frac{\pi}{2}\hat{I}_y\right)\exp(i\hat{H}_{od}^{(0)}\tau). \quad (5.112)$$

Biorąc pod uwagę wzory (5.107) – (5.112), dla operatora macierzy gęstości w chwili 6τ otrzymujemy następujący wzór

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_r(6\tau) \sim & \exp(-i\hat{H}_{od}^{(0)}\tau)\exp[-2i(\hat{H}_{od}^{(0)})_x\tau]\exp(-i\hat{H}_{od}^{(0)}\tau)\exp[-2i(\hat{H}_{od}^{(0)})_y\tau] \cdot \\ & \cdot \hat{\rho}(0) \cdot \\ & \cdot \exp[2i(\hat{H}_{od}^{(0)})_y\tau]\exp(i\hat{H}_{od}^{(0)}\tau)\exp[2i(\hat{H}_{od}^{(0)})_x\tau]\exp(i\hat{H}_{od}^{(0)}\tau), \end{aligned} \quad (5.113)$$

gdzie

$$(\hat{H}_{od}^{(0)})_x = \exp\left(-i\frac{\pi}{2}\hat{I}_y\right)\hat{H}_{od}^{(0)}\exp\left(i\frac{\pi}{2}\hat{I}_y\right), \quad (5.114)$$

$$(\hat{H}_{od}^{(0)})_y = \exp\left(i\frac{\pi}{2}\hat{I}_x\right)\hat{H}_{od}^{(0)}\exp\left(-i\frac{\pi}{2}\hat{I}_x\right). \quad (5.115)$$

Założmy teraz, że

$$\varepsilon = \|\hat{H}_{od}^{(0)}\|\tau \ll 1. \quad (5.116)$$

Wtedy, stosując wzór Bakera-Campbella-Hausdorffa (patrz wzór (2.52)) i zostawiając tylko wyrazy proporcjonalne do ε , ze wzoru (5.113) otrzymujemy

$$\hat{\rho}_r(6\tau) \sim \exp\left\{-6i\tau\langle\hat{H}_1^{(0)}\rangle\right\}\hat{\rho}(0)\exp\left\{6i\tau\langle\hat{H}_1^{(0)}\rangle\right\}, \quad (5.117)$$

gdzie

$$\langle\hat{H}_1^{(0)}\rangle = \frac{1}{3}\left[\hat{H}_{od}^{(0)} + \left(\hat{H}_{od}^{(0)}\right)_x + \left(\hat{H}_{od}^{(0)}\right)_y\right] \quad (5.118)$$

jest efektywnym hamiltonianem, który nosi nazwę średniego hamiltonianu [5.1, 5.2].

Rozważmy teraz przypadek, kiedy hamiltonian oddziaływania układu spinowego $\hat{H}_{od}^{(0)}$ jest sumą hamiltonianów oddziaływań dipolowego i przesunięcia chemicznego

$$\hat{H}_{od}^{(0)} = \hat{H}_d^{(0)} + \hat{H}_{pc}^{(0)}. \quad (5.119)$$

We wzorze (5.119) hamiltonian $\hat{H}_d^{(0)}$ ma postać (5.23), a hamiltonian $\hat{H}_{pc}^{(0)}$ ma postać (5.41).

Zwykle w ciałach stałych

$$\|\hat{H}_{pc}^{(0)}\| \ll \|\hat{H}_d^{(0)}\|. \quad (5.120)$$

Podstawiając (5.23) i (5.41) do wzorów (5.114) i (5.115) i uwzględniając związek (3.76) i (3.77) otrzymujemy

$$\left(\hat{H}_d^{(0)}\right)_x = \frac{1}{2}\sum_{i>j} D_{zz}^{ij}\left(2\hat{I}_{ix}\hat{I}_{jx} - \hat{I}_{iy}\hat{I}_{jy} - \hat{I}_{iz}\hat{I}_{jz}\right), \quad (5.121)$$

$$\left(\hat{H}_d^{(0)}\right)_y = \frac{1}{2}\sum_{i>j} D_{zz}^{ij}\left(2\hat{I}_{iy}\hat{I}_{jy} - \hat{I}_{ix}\hat{I}_{jx} - \hat{I}_{iz}\hat{I}_{jz}\right), \quad (5.122)$$

$$\left(\hat{H}_{pc}^{(0)}\right)_x = \omega_0\sum_{i=1}^N \sigma_{zz}^i \hat{I}_{ix}, \quad (5.123)$$

$$\left(\hat{H}_{pc}^{(0)}\right)_y = \omega_0\sum_{i=1}^N \sigma_{zz}^i \hat{I}_{iy}. \quad (5.124)$$

Ze wzorów (5.23), (5.41) oraz (5.121) – (5.124) wynika, że

$$\hat{H}_d^{(0)} + \left(\hat{H}_d^{(0)}\right)_x + \left(\hat{H}_d^{(0)}\right)_y = 0, \quad (5.125)$$

$$\hat{H}_{pc}^{(0)} + \left(\hat{H}_{pc}^{(0)}\right)_x + \left(\hat{H}_{pc}^{(0)}\right)_y = \omega_0\sum_{i=1}^N \sigma_{zz}^i \left(\hat{I}_{ix} + \hat{I}_{iy} + \hat{I}_{iz}\right). \quad (5.126)$$

A więc średni hamiltonian $\langle\hat{H}_1^{(0)}\rangle$ sekwencji impulsowej WHH-4 ma postać

$$\langle \hat{H}_1^{(0)} \rangle = \langle \hat{H}_{pc}^{(0)} \rangle = \frac{1}{3} \omega_0 \sum_{i=1}^N \sigma_{zz}^i (\hat{I}_{ix} + \hat{I}_{iy} + \hat{I}_{iz}) \quad (5.127)$$

i nie zawiera oddziaływań dipolowych.

Fizyczny sens hamiltonianu (5.127) łatwo zrozumieć, jeżeli wprowadzić w wirującym układzie współrzędnych wektory $\vec{\omega}_{ef}^i$ ze składowymi

$$(\omega_{ef}^i)_x = (\omega_{ef}^i)_y = (\omega_{ef}^i)_z = \frac{1}{\sqrt{3}} |\vec{\omega}_{ef}^i| = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{\omega_0 \sigma_{zz}^i}{\sqrt{3}} \right). \quad (5.128)$$

Wtedy wzór (5.127) możemy zapisać w postaci sumy iloczynów skalarnych wektorów $\vec{\omega}_{ef}^i$ i \hat{I}_i (\hat{I}_i -wektor spinowy i -tego jądra)

$$\langle \hat{H}_1^{(0)} \rangle = \sum_{i=1}^N \left(\vec{\omega}_{ef}^i \cdot \hat{I}_i \right). \quad (5.129)$$

Ze wzoru (5.129) widać, że każdy wyraz średniego hamiltonianu opisuje w wirującym układzie współrzędnych precesję wektora spinowego \hat{I}_i wokół efektywnego pola magnetycznego $\vec{\omega}_{ef}^i$ z częstością

$$\omega_{ef}^i = \frac{1}{\sqrt{3}} \omega_0 \sigma_{zz}^i. \quad (5.130)$$

Zgodnie z (5.128) pole efektywne tworzy kąt magiczny z osią z wirującego układu współrzędnych.

Założmy teraz, że w chwili $t = 0$

$$\hat{\rho}(0) \sim \hat{I}_y. \quad (5.130)$$

Stan początkowy (5.130) możemy osiągnąć, jeżeli przed działaniem na układ spinowy sekwencją WHH-4 zadziałamy na układ spinowy, znajdujący się w stanie równowagi termicznej, impulsem 90_x^0 (patrz § 5.2.1).

Biorąc pod uwagę (5.130) i (5.117) dla amplitudy sygnału MRJ rejestrowanego w chwili $t = 6\tau$ (punkt F na rys.5.2) otrzymujemy

$$G_0(t) \sim Tr \left[\exp(-i \langle \hat{H}_1^{(0)} \rangle t) \hat{I}_y \exp(i \langle \hat{H}_1^{(0)} \rangle t) \hat{I}_+ \right]. \quad (5.131)$$

Po podstawieniu (5.129) do wzoru (5.131) znajdujemy

$$G_0(t) \sim \sum_{i=1}^N \text{Tr} \left[\exp \left(-i\omega_0 \frac{\sigma_{zz}^i}{\sqrt{3}} \hat{I}_{iz_1} t \right) \hat{I}_{iy} \exp \left(i\omega_0 \frac{\sigma_{zz}^i}{\sqrt{3}} \hat{I}_{iz_1} t \right) \hat{I}_+ \right]. \quad (5.132)$$

We wzorze (5.132) \hat{I}_{iz_1} jest rzutem wektora spinowego i -tego jądra na kierunek efektywnego pola $\vec{\omega}_{ef}^i$.

Stosując wyniki § 3.2.6 można pokazać, że

$$G_0(t) \sim \sum_{i=1}^N \exp \left(-i\omega_0 \frac{\sigma_{zz}^i}{\sqrt{3}} t \right). \quad (5.133)$$

A więc, mierząc amplitudę sygnału MRJ w punkcie F (rys.5.2) przy różnych wartościach τ otrzymujemy zbiór experimentalnych danych $G_0(t)$. Po transformacji Fouriera funkcji $G_0(t)$ znajdziemy widmo MRJ, które, zgodnie z (5.133), będzie zawierało linie o częstości

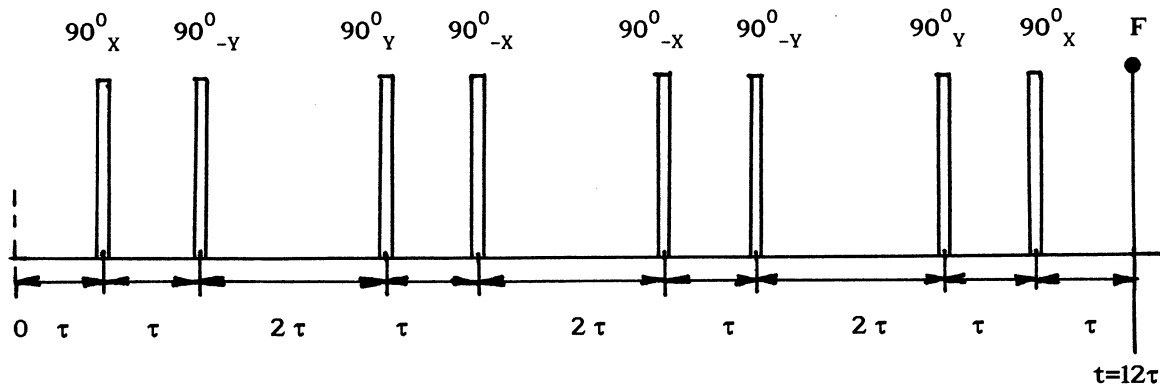
$$\omega_i = \omega_0 \left(1 + \frac{\sigma_{zz}^i}{\sqrt{3}} \right). \quad (5.134)$$

Podkreślimy tu, że odległości linii ω_i wysokiej rozdzielczości od częstości Larmora ω_0 są zmniejszone o współczynnik skalowy $(1/\sqrt{3})$.

Ze wzoru (5.134) wynika, że w odróżnieniu od spektroskopii MAS, która pozwala zmierzyć tylko izotropowe składowe tensorów przesunięcia chemicznego jąder (patrz §5.1.3), stosowanie sekwencji WHH-4 pozwala otrzymać informację o anizotropii tensorów przesunięcia chemicznego jąder w ciałach stałych, co z kolei dostarcza ważnej informacji o charakterze wiązań chemicznych próbki.

Ćwiczenia do § 5.4

1. Udowodnić wzory (5.125) i (5.126).
2. Udowodnić wzory (5.133) i (5.134).
3. Dla zwężenia widm MRJ w ciałach stałych i otrzymania widm wysokiej rozdzielczości Mansfield [5.18] oraz Rim, Elleman i Vaughan [5.19, 5.20] zaproponowali sekwencję impulsów 90° . Sekwencja ta nosi nazwę sekwencji MREV-8.



Wykazać, że dla sekwencji impulsów MREV-8 średni Hamiltonian $\langle \hat{H}_1^{(0)} \rangle$ ma postać

$$\langle \hat{H}_1^{(0)} \rangle = \langle \hat{H}_{pc}^{(0)} \rangle = \frac{1}{3} \omega_0 \sum_{i=1}^N \sigma_{zz}^i (\hat{I}_{ix} + \hat{I}_{iz}) .$$

5.5 Sygnał precesji swobodnej w układach spinowych z oddziaływaniami dipolowymi

Ścisłe obliczenie kształtu sygnału precesji swobodnej wymaga znajomości funkcji własnych i wartości własnych hamiltonianu oddziaływania \hat{H} układu. W rozdziale IV widzieliśmy, że zagadnienie to może być ściśle rozwiązane tylko w szczególnych przypadkach, na przykład, gdy hamiltonian oddziaływani i -tego i j -tego magnetycznych momentów jąder jest wprost proporcjonalny do iloczynu $(I_{iz} \cdot I_{jz})$. Rozpatrzmy tu ogólną metodę obliczenia kształtu sygnału precesji swobodnej, która wymaga znajomości momentów widma MRJ [5.21-5.23]. Ponieważ wszystkie momenty (a liczba tych momentów jest nieskończona) nie mogą być znane, metoda ta nie może być metodą ścisłą. Jednak z taką sytuacją spotykamy się niestety zawsze, gdy mamy w fizyce do czynienia z wielocząstkowymi zagadnieniami.

Zgodnie z wynikami § 2.3.4 i § 2.3.5 (zamieniając w przedstawionych tam wzorach $A(t)$ przez \hat{I}_-) sygnał precesji swobodnej $G_0(t)$ jest rozwiązaniem układu równań (2.153). Obliczymy najpierw współczynniki ω_k i Ω_k^2 występujące w tym układzie równań

$$\omega_k = \frac{\langle \hat{k} | \hat{L} | \hat{k} \rangle}{\langle \hat{k} | \hat{k} \rangle} , \quad (5.135)$$

$$\Omega_k^2 = \frac{\langle \hat{k} + 1 | \hat{k} + 1 \rangle}{\langle \hat{k} | \hat{k} \rangle}. \quad (5.136)$$

We wzorach (5.135) i (5.136), zgodnie z (2.151)

$$|\hat{k}\rangle = \hat{L} |k-1\rangle - \omega_{k-1} |k-1\rangle - \Omega_{k-2}^2 |k-2\rangle \quad (5.137)$$

i

$$|\hat{0}\rangle = |\hat{I}_-\rangle. \quad (5.138)$$

Ze wzoru (5.137) wynika

$$\begin{aligned} |\hat{1}\rangle &= (\hat{L} - \omega_0) |\hat{0}\rangle, \\ |\hat{2}\rangle &= \begin{vmatrix} \hat{L} - \omega_0 & \Omega_0^2 \\ 1 & \hat{L} - \omega_1 \end{vmatrix} |\hat{0}\rangle, \\ |\hat{3}\rangle &= \begin{vmatrix} \hat{L} - \omega_0 & \Omega_0^2 & 0 \\ 1 & \hat{L} - \omega_1 & \Omega_1^2 \\ 0 & 1 & \hat{L} - \omega_2 \end{vmatrix} |\hat{0}\rangle, \\ &\dots \\ |\hat{n}\rangle &= \begin{vmatrix} \hat{L} - \omega_0 & \Omega_0^2 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & \hat{L} - \omega_1 & \Omega_1^2 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \hat{L} - \omega_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \hat{L} - \omega_{n-1} \end{vmatrix} |\hat{0}\rangle. \end{aligned} \quad (5.139)$$

Podstawiając (5.139) do (5.135) i (5.136) i biorąc pod uwagę, że

$$\frac{\langle \hat{0} | \hat{L}^n | \hat{0} \rangle}{\langle \hat{0} | \hat{0} \rangle} = \frac{Tr(\hat{L} \hat{I}_+ \hat{I}_-)}{Tr(\hat{I}_+ \hat{I}_-)} = M_n \quad (5.140)$$

dla pierwszych współczynników ω_k i Ω_k^2 otrzymujemy następujące wzory

$$\omega_0 = M_1, \quad \Omega_0^2 = M_2 - M_1^2,$$

$$\omega_1 = \frac{M_3 - M_1 M_2}{\Omega_0^2} - \omega_0, \quad (5.141)$$

$$\Omega_1^2 = \frac{M_4 - M_2^2}{\Omega_0^2} - (\omega_0 + \omega_1)^2.$$

We wzorach (5.141) M_n są zwykłymi momentami widma MRJ (momentami względem $\omega = 0$).

Jeżeli oddziaływania między magnetycznymi momentami jąder są oddziaływaniami dipolowymi, można wykazać, że krzywa rezonansowa będzie miała symetryczny kształt względem ω_0 i wszystkie nieparzyste centralne momenty m_n (momenty względem ω_0) będą równe zero. W tym przypadku dogodnie jest rozpatrywać funkcję $G_0^{(0)}(t)$ (wzór (5.89), a nie funkcję $G_0(t)$ (wzór (5.74)). Dla funkcji $G_0^{(0)}(t)$ musimy we wzorach (5.141) zamienić zwykłe momenty na centralne i wtedy otrzymujemy

$$\begin{aligned} \omega_k &= 0, & k &= 0, 1, 2, \dots, \\ \Omega_0^2 &= m_2, & \Omega_1^2 &= \frac{m_4 - m_2^2}{m_2}. \end{aligned} \quad (5.142)$$

Rozpatrzmy najpierw jako przykład układ dwuspinowy, hamiltonian oddziaływania którego opisuje wzór (1.119). Zgodnie z wynikami § 4.2.2 dla układu dwuspinowego

$$m_2 = \sqrt{m_4} = \frac{(\Delta \omega)^2}{4}, \quad (5.143)$$

gdzie $\Delta \omega$ jest „rozszczeniem” Pake’a (4.126).

Biorąc pod uwagę (5.142) otrzymujemy

$$\Omega_0^2 = \frac{(\Delta \omega)^2}{4}, \quad \Omega_1^2 = 0. \quad (5.144)$$

Po podstawieniu (5.144) do układu równań (2.153) znajdujemy

$$\begin{aligned} -i \frac{d}{dt} G_0^{(0)}(t) &= \Omega_0^2 G_1^{(0)}(t) \\ -i \frac{d}{dt} G_1^{(0)}(t) &= G_0^{(0)}(t) \end{aligned} \quad (5.145)$$

Układ dwóch równań (5.145) ma rozwiązanie

$$G_0^{(0)}(t) = \frac{1}{2} e^{i\Omega_0 t} + \frac{1}{2} e^{-i\Omega_0 t} . \quad (5.146)$$

Zgodnie z twierdzeniem Lowe-Norberga transformacja Fouriera (5.146) powinna dać widmo MRJ (centrum widma znajduje się przy $\omega = \omega_0$)

$$f(\Delta) = \frac{1}{2} \delta(\Delta - \Omega_0) + \frac{1}{2} \delta(\Delta + \Omega_0) , \quad (5.147)$$

tu $\delta(x)$ - delta funkcja Diraca.

Otrzymane widmo MRJ układu dwuspinowego jest zupełnie zgodne z wynikami § 4.2.2.

Rozpatrzmy teraz układ wielospinowy, w którym nie można wydzielić izolowanych grup spinów, zawierających dwa, trzy, cztery itd. Jądra.

Rozwiązania układu równań (2.153) będziemy szukać stosując transformację Laplace'a (2.154). Zdefiniujemy najpierw wyznacznik

$$D_j(s) = \begin{vmatrix} is + \omega_j & \Omega_j^2 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & is + \omega_{j+1} & \Omega_{j+1}^2 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & is + \omega_{j+2} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \end{vmatrix} . \quad (5.148)$$

Ze wzoru (5.148) wynika

$$D_j(s) = (is + \omega_j) D_{j+1}(s) - \Omega_j^2 D_{j+2}(s) . \quad (5.149)$$

Zapiszmy wzór na $G_0(s)$ (patrz (2.157)) w postaci

$$G_0(s) = \frac{iD_1(s)}{D_0(s)} . \quad (5.150)$$

Stosując (5.149), wzór (5.150) możemy zapisać w postaci

$$\begin{aligned} G_0(s) &= \frac{iD_1(s)}{(is + \omega_0)D_1(s) - \Omega_0^2 D_2(s)} = \\ &= \frac{1}{s - i\omega_0 + i\Omega_0^2 \frac{D_2(s)}{D_1(s)}} . \end{aligned} \quad (5.151)$$

Stosując do $D_1(s)$ ponownie związek (5.149) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \frac{iD_2(s)}{D_1(s)} &= \frac{iD_2(s)}{(is + \omega_1)D_2(s) - \Omega_1^2 D_3(s)} = \\ &= \frac{1}{s - i\omega_1 + i\Omega_1^2 \frac{D_3(s)}{D_2(s)}} . \end{aligned} \quad (5.152)$$

Przedłużając tę procedurę ostatecznie znajdujemy

$$G_0(s) = \frac{1}{s - i\omega_0 + \frac{\Omega_0^2}{s - i\omega_1 + \frac{\Omega_1^2}{s - i\omega_2 + \dots}}} . \quad (5.153)$$

Dla hamiltonianu oddziaływania dipolowego wszystkie $\omega_k = 0$ i transformatę Laplace'a funkcji $G_0^{(0)}(t)$ opisuje wzór

$$G_0^{(0)}(s) = \frac{1}{s + \frac{\Omega_0^2}{s + \frac{\Omega_1^2}{s + \dots}}} . \quad (5.154)$$

Przypuśćmy teraz, że dla układu wielospinowego z hamiltonianem oddziaływania dipolowego

$$\Omega_0^2 = \Omega_1^2 = \Omega_2^2 = \dots = m_2 . \quad (5.155)$$

W tym przypadku ułamek łańcuchowy we wzorze (5.154) możemy zapisać w postaci

$$G_0^{(0)}(s) = \frac{1}{K} , \quad (5.156)$$

gdzie

$$K = s + \frac{1}{K} . \quad (5.157)$$

Ze wzoru (5.157) otrzymujemy

$$K_{1,2} = \frac{1}{2} \left(s \pm \sqrt{s^2 + 4m_2} \right) . \quad (5.158)$$

Jeżeli $m_2 = 0$, to mamy do czynienia z układem nie oddziałujących między sobą momentów magnetycznych i, jak łatwo można sprawdzić, w tym przypadku $G_0^{(0)}(t) = 1$, a zatem, zgodnie z wynikami § 2.3.6,

$$G_0^{(0)}(s) = \frac{1}{s} . \quad (5.159)$$

Ponieważ rozwiązanie równania (5.157) względem K musi być słuszne przy dowolnej wartości m_2 , z dwu pierwiastków (5.158) równania (5.157) fizyczny sens ma tylko pierwiastek

$$K = \frac{1}{2} \left(s + \sqrt{s^2 + 4m_2} \right) . \quad (5.160)$$

Po podstawieniu (5.160) do (5.156) i po odwrotnym przekształceniu Laplace'a (patrz matematyczne poradniki, np. [5.13]), dla funkcji $G_0^{(0)}(t)$ otrzymujemy [5.23]

$$G_0^{(0)}(s) = \frac{J_1(2\sqrt{m_2}t)}{\sqrt{m_2}t} , \quad (5.161)$$

gdzie $J_1(x)$ - funkcja Bessela pierwszego rzędu [5.13].

Funkcja (5.161), mimo że zastosowane przybliżenie (5.155) nie jest uzasadnione fizycznie, bardzo dobrze opisuje doświadczalny zanik swobodnej indukcji jąder ^{19}F w monokryształach CaF_2 [5.23].

Rozważmy teraz inną metodę obliczenia sygnału precesji swobodnej, która nazywa się metodą zastosowania funkcji pamięci [5.21, 5.22]. Oznaczając we wzorze (5.15) przez $K(s)$

$$K(s) = i\Omega \frac{D_2(s)}{D_1(s)} , \quad (5.162)$$

zapiszmy wzór (5.151) w postaci

$$sG_0(s) = i\omega_0 G_0(s) - G_0(s)K(s) . \quad (5.163)$$

Stosując odwrotne przekształcenie Laplace'a do obu stron równania (5.163) otrzymujemy

$$\frac{dG_0(t)}{dt} = i\omega_0 G_0(t) - \int_0^t dt_1 K(t-t_1) G_0(t_1) . \quad (5.164)$$

Dla funkcji $G_0^{(0)}(t)$ i hamiltonianu oddziaływania dipolowego odpowiednikiem całkowo-różniczkowego równania (5.164) będzie następujące równanie

$$\frac{dG_0^{(0)}(t)}{dt} = - \int_0^t dt_1 K_0(t-t_1) G_0^{(0)}(t_1) . \quad (5.165)$$

Funkcje $K(t-t_1)$ i $K_0(t-t_1)$ nazywają się funkcjami pamięci [5.21, 5.22]. Nazwa ta pochodzi z tego, że jak widać z równań (5.164) i (5.165), te funkcje określają zależność

funkcji $G_0(t)$ i $G_0^{(0)}(t)$ w chwili t od wartości tych funkcji w czasach $t_1 < t$, tj. funkcje $K(t - t_1)$ i $K_0(t - t_1)$ określają jak układ spinowy pamięta w chwili t swoje przeszłe stany przy $t_1 < t$.

Jeżeli wybierzemy funkcję pamięci $K_0(t - t_1)$ w postaci [5.22]

$$K_0(t - t_1) = \frac{1}{T_2} \delta(t - t_1), \quad (5.166)$$

gdzie $\delta(x)$ - delta funkcja Diraca, to ze wzoru (5.165) otrzymujemy

$$G_0^{(0)}(t) = \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right). \quad (5.167)$$

Transformacja Fouriera (5.167) daje, zgodnie z twierdzeniem Lowe-Norberga, widmo MRJ

$$f(\Delta) = \frac{1}{\pi} \frac{T_2}{1 + \Delta^2 T_2^2}, \quad \Delta = \omega - \omega_0. \quad (5.168)$$

Więc kształt widma MRJ układu spinowego, funkcja pamięci którego jest deltą funkcją Diraca (tj. układ spinowy nie ma „pamięci”), opisuje krzywa Lorentza. Taki kształt mają, jak widzieliśmy w rozdziale I, linie MRJ w cieczech.

W przypadku ciał stałych stosuje się zwykle następujące funkcji pamięci [5.22, 5.24, 5.25]

$$K_0(\tau) = m_2 \exp(-B\tau^2) \quad (5.169)$$

i

$$K_0(\tau) = m_2 \theta(\tau_c - \tau). \quad (5.170)$$

We wzorze (5.170) funkcja $\theta(x)$ jest schodkową funkcją Heaviside'a, charakteryzującą się własnością [5.13]

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}.$$

Stałe B i τ_c we wzorach (5.169) i (5.170) związane są z centralnymi momentami m_2 i m_4 widma MRJ.

Nie będziemy dalej zajmować się wynikami obliczeń $G_0^{(0)}(t)$ metodą funkcji pamięci. Zainteresowany Czytelnik może znaleźć te wyniki w literaturze przedstawionej na końcu

skryptu [5.21]. Podkreślimy jednak, że dla funkcji pamięci $K_0(\tau)$ (jak i funkcji $K(\tau)$) można również otrzymać całkowo-różniczkowe równanie

$$\frac{dK_0(t)}{dt} = - \int_0^t dt_1 L_0(t-t_1) K_0(t_1) , \quad (5.171)$$

gdzie $L_0(\tau)$ jest transformatą Laplace'a funkcji $L_0(s)$ (patrz wzór (5.152))

$$L_0(s) = i\Omega \frac{D_3(s)}{D_2(s)} .$$

Tu funkcja pamięci $L_0(t-t_1)$ spełnia taką samą rolę, co i funkcja pamięci $K_0(t-t_1)$ w równaniu (5.165).

Oczywiście, że ta procedura wprowadzania kolejnych funkcji pamięci (funkcji pamięci $M_0(t-t_1)$ dla funkcji $L_0(t)$ itd.) może być przedłużona [5.21].

Ćwiczenia do § 5.5

1. Udowodnić wzory (5.141).
2. Wykazać, że nieparzyste centralne momenty m_{2n+1} krzywej rezonansowej układu jąder z oddziaływaniami dipolowymi są równe zero.

Wskazówka: Skorzystać z niezmienniczości hamiltonianu $\hat{H}_{od}^{(0)}$ oddziaływania dipolowego przy obrocie układu współrzędnych wokół osi x (albo y) o kąt 180° i wykazać, że $G_0^{(0)}(t) = G_0^{(0)}(-t)$.

3. Stosując wzory

$$m_2 = \frac{Tr\left(\left[\hat{H}_{od}^{(0)}, \left[\hat{H}_{od}^{(0)}, \hat{I}_-\right]\right] \hat{I}_+\right)}{Tr\left(\hat{I}_-\hat{I}_+\right)}$$

i

$$m_4 = \frac{Tr\left(\left[\hat{H}_{od}^{(0)}, \left[\hat{H}_{od}^{(0)}, \left[\hat{H}_{od}^{(0)}, \left[\hat{H}_{od}^{(0)}, \hat{I}_-\right]\right]\right]\right] \hat{I}_+\right)}{Tr\left(\hat{I}_-\hat{I}_+\right)}$$

wykazać, że dla odosobnionego układu dwuspinowego, hamiltonian oddziaływania $\hat{H}_{od}^{(0)}$ którego wynosi (patrz (4.118))

$$\hat{H}_{od}^{(0)} = D_{zz}^{12} \left[\hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} - \frac{1}{4} (\hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+}) \right] ,$$

stosunek m_4 do m_2^2 jest równy jeden: $m_4/m_2^2 = 1$.

4. Obliczyć m_4 , jeżeli $\Omega_0^2 = \Omega_1^2 = m_2$.

5. Pokazać, że przy $\Omega_1^2 = 0$ transformata Łaplace'a funkcji $G_0^{(0)}(s)$ ma postać (5.146).

6. Wykazać, że

$$K_0(0) = m_2 .$$

Wskazówka: skorzystać ze wzorów (5.87) i (5.165).

7. Wyprowadzić całkowo-różniczkowe równanie (5.171).

5.6. Rezonans podwójny. Rozsprzęganie spinów

Rozpatrzmy układ spinowy zawierający dwa rodzaje magnetycznych jąder: jądra I (współczynnik magnetogiryczny γ_I) i jądra S (współczynnik magnetogiryczny γ_S). Hamiltonian układu w przybliżeniu silnego zewnętrznego pola magnetycznego ma postać

$$\hat{H} = -\omega_{0I}\hat{I}_z - \omega_{0S}\hat{S}_z + \hat{H}_{II}^{(0)} + \hat{H}_{SS}^{(0)} + \hat{H}_{IS}^{(0)} . \quad (5.172)$$

We wzorze (5.172) $\omega_{0I} = \gamma_I B_0$, $\omega_{0S} = \gamma_S B_0$ (B_0 - indukcja stałego pola magnetycznego); $\hat{H}_{II}^{(0)}$ - hamiltonian oddziaływania jąder I ; $\hat{H}_{SS}^{(0)}$ - hamiltonian oddziaływania jąder S ; hamiltonian $\hat{H}_{IS}^{(0)}$ opisuje oddziaływania między jądrami I i S . Przybliżenie silnego pola magnetycznego B_0 oznacza, że

$$[\omega_{0I}\hat{I}_z + \omega_{0S}\hat{S}_z, \hat{H}_{od}^{(0)}] = 0 , \quad (5.173)$$

gdzie

$$\hat{H}_{od}^{(0)} = \hat{H}_{II}^{(0)} + \hat{H}_{SS}^{(0)} + \hat{H}_{IS}^{(0)} .$$

W stanie równowagi termicznej z otoczeniem operator macierzy gęstości układu w przybliżeniu wysokich temperatur (patrz § 5.2) ma postać

$$\hat{\rho}(0) \sim \beta (\omega_{0I}\hat{I}_z + \omega_{0S}\hat{S}_z) , \quad \beta = \frac{h}{2\pi kT} . \quad (5.174)$$

Niech w chwili $t = 0$ na magnetyczne momenty jąder S działa impuls radiowy 90°_S . Przypuśćmy, że rezonansowa częstość ω_{0S} jąder S na tyle różni się od częstości ω_{0I} jąder I , że wpływ pola radiowego o częstości ω_{0S} na ruch momentów magnetycznych jąder I

możemy pominąć. Po działaniu na spiny S impulsem 90_S^0 , operator macierzy gęstości, zgodnie z (5.60), ma postać

$$\hat{\rho}(t_i) \sim \beta(\omega_{0I}\hat{I}_z + \omega_{0S}\hat{S}_y). \quad (5.175)$$

Tu t_i - szerokość impulsu 90_S^0 .

Niech teraz na magnetyczne momenty jąder I działa zmienne pole radiowe o częstotliwości ω_{0I} (rys.5.3). W podwójnym rotującym (względem jąder I i jąder S) układzie odniesienia operator macierzy gęstości układu (patrz (5.3))

$$\hat{\rho}_r(t) = e^{-i\omega_{0S}t\hat{S}_z} e^{-i\omega_{0I}t\hat{I}_z} \hat{\rho}(t) e^{i\omega_{0I}t\hat{I}_z} e^{i\omega_{0S}t\hat{S}_z}, \quad (5.176)$$

opisuje równanie

$$i \frac{d\rho_r}{dt} = -\omega_1 [\hat{I}_x, \hat{\rho}_r] + [\hat{H}_{od}^{(0)}, \hat{\rho}_r]. \quad (5.177)$$

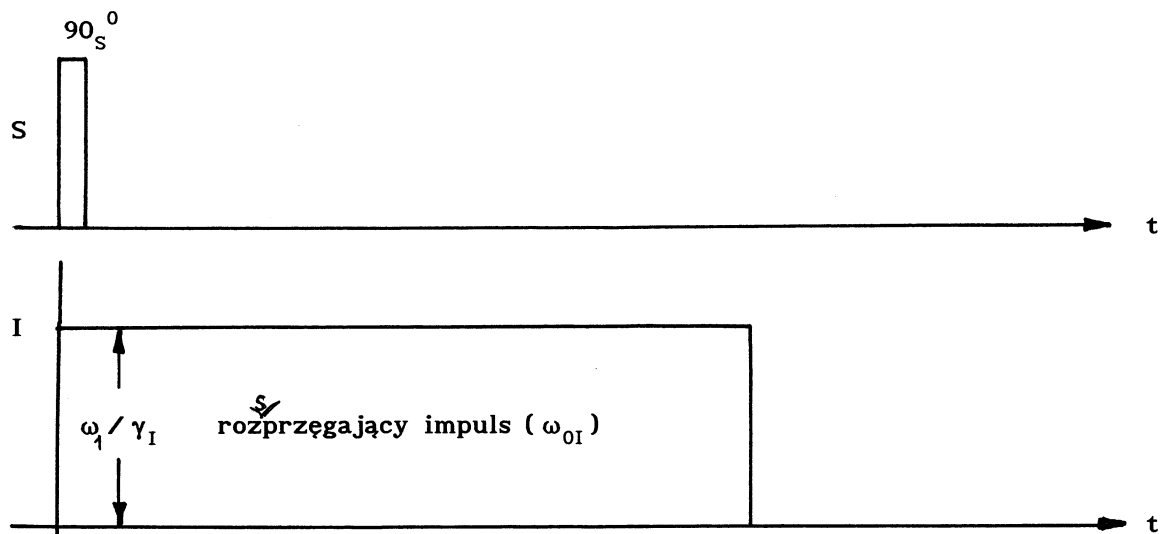
Tu $\omega_1 = \gamma_I B_1$, B_1 - natężenie pola radiowego o częstotliwości ω_{0I} .

Przypuśćmy, że hamiltoniany oddziaływań $\hat{H}_{II}^{(0)}$ i $\hat{H}_{IS}^{(0)}$ są hamiltonianami oddziaływania dipolowego

$$\hat{H}_{II}^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{i>j} D_{zz}^{ij} (2\hat{I}_{iz}\hat{I}_{jz} - \hat{I}_{ix}\hat{I}_{jx} - \hat{I}_{iy}\hat{I}_{jy}), \quad (5.178)$$

$$\hat{H}_{IS}^{(0)} = \sum_{i,n} D_{zz}^{in} \hat{I}_{iz} \hat{S}_{nz}. \quad (5.179)$$

We wzorach (5.178) i (5.179) wskaźniki i, j numerują jądra I , a wskaźniki n - jądra S .



Rys.5.3. Schemat eksperymentu rozsprzęgania spinów

Ze wzoru (5.177) wynika, że jeżeli $\omega_1 \gg \|\hat{H}_{od}^{(0)}\|$, to efektywny w hamiltonianie $\hat{H}_{od}^{(0)}$

będzie tylko człon $\hat{H}_{SS}^{(0)}$, a zatem

$$\hat{\rho}_r(t) = e^{i\omega_1 t \hat{I}_x} e^{-i\hat{H}_{SS}^{(0)} t} \hat{\rho}_r(0) e^{i\hat{H}_{SS}^{(0)} t} e^{-i\omega_1 t \hat{I}_x} . \quad (5.180)$$

Podstawiając (5.180) do (5.176) otrzymujemy

$$\hat{\rho}(t) = \hat{A} \left(e^{-i\hat{H}_S t} \hat{\rho}(0) e^{i\hat{H}_S t} \right) \hat{A}^{-1} , \quad (5.181)$$

gdzie

$$\hat{A} = \exp(i\omega_{0I} t \cdot \hat{I}_z) \exp(i\omega_1 t \cdot \hat{I}_x)$$

i

$$\hat{H}_S = -\omega_{0S} \hat{S}_z + \hat{H}_{SS}^{(0)} . \quad (5.182)$$

Jeżeli cewka odbiornika rejestruje sygnał precesji swobodnej jąder S , tj. sygnał MRJ o częstotliwości ω_{0S} , to zgodnie z (5.66)

$$V(t) \sim \text{Tr}(\hat{\rho}(t) \hat{S}_+^*) . \quad (5.183)$$

Po podstawieniu (5.181) do (5.183) znajdziemy

$$V(t) \sim G_{0S} = \frac{\text{Tr}(e^{-i\hat{H}_S t} \hat{S}_y e^{i\hat{H}_S t} \hat{S}_y)}{\text{Tr}(\hat{S}_y^2)} . \quad (5.184)$$

Ze wzoru (5.184) wynika, że zanik rejestrowanego sygnału MRJ jąder S definiują tylko oddziaływania między momentami magnetycznymi jąder S . Oddziaływania między jądrami I i S (również oddziaływania między jądrami I) znikają. Zwykle jądrami I są jądra 1H , a jądrami S - jądra ^{13}C (albo inne jądra mające mniejsze współczynniki magnetogiryczne γ_S niż γ_I protonów i mniejsze rozpowszechnienie w przyrodzie). Silne oddziaływania między jądrami I i S znacznie komplikują interpretację widma MRJ jąder S . Zastosowanie więc metody rozsprzęgania impulsowego, tj. zastosowanie długiego silnego ($\omega_1 \gg \|\hat{H}_{od}^{(0)}\|$) rozsprzęgającego impulsu (w języku angielskim – decoupling pulse) o częstotliwości ω_{0I} wywołuje wyeliminowanie sprzężenia jąder I i S , co doprowadza do znacznego ułatwienia analizy widma MRJ jąder S [5.26 – 5.28].

Ćwiczenia do § 5.6

1. Udowodnić wzór (5.177).
2. Udowodnić wzór (5.184).