

Wykład 11

11.1. Sygnał precesji swobodnej w układach spinowych z oddziaływaniami dipolowymi

Ścisłe obliczenie kształtu sygnału precesji swobodnej wymaga znajomości funkcji własnych i wartości własnych Hamiltonianu oddziaływania H układu. 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. 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 przedstawionymi na wykładzie 3 sygnał precesji swobodnej $G_0(t)$ jest rozwiązaniem układu równań (3.47).

$$-i \frac{d}{dt} G_0(t) = \omega_0 G_0(t) + \Omega_0^2 G_1(t),$$

.....

(11.1)

$$-i \frac{d}{dt} G_n(t) = G_{n-1}(t) + \omega_n G_n(t) + \Omega_n^2 G_{n+1}(t).$$

Obliczymy najpierw współczynniki ω_k i Ω_k^2 występujące w tym układzie równań

$$\omega_k = \frac{\langle k|L|k \rangle}{\langle k|k \rangle},$$
(11.2)

$$\Omega_k^2 = \frac{\langle k+1|k+1 \rangle}{\langle k|k \rangle}.$$
(11.3)

We wzorach (11.2) i (11.3)

$$|k \rangle = L|k-1 \rangle - \omega_{k-1}|k-1 \rangle - \Omega_{k-2}^2|k-2 \rangle$$
(11.4)

i

$$|0 \rangle = |L \rangle.$$
(11.5)

Ze wzoru (11.4) wynika

$$|1 \rangle = (L - \omega_0)|0 \rangle,$$

$$\begin{aligned}
|2\rangle &= \begin{vmatrix} L - \omega_0 & \Omega_0^2 \\ 1 & L - \omega_1 \end{vmatrix} |0\rangle, \\
|3\rangle &= \begin{vmatrix} L - \omega_0 & \Omega_0^2 & 0 \\ 1 & L - \omega_1 & \Omega_1^2 \\ 0 & 1 & L - \omega_2 \end{vmatrix} |0\rangle, \\
&\dots \\
|n\rangle &= \begin{vmatrix} L - \omega_0 & \Omega_0^2 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & L - \omega_1 & \Omega_1^2 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & L - \omega_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & L - \omega_{n-1} \end{vmatrix} |0\rangle. \tag{11.6}
\end{aligned}$$

Podstawiając (11.6) do (11.2) i (11.3) i biorąc pod uwagę, że

$$\frac{\langle 0|L^n|0\rangle}{\langle 0|0\rangle} = \frac{Tr(LI_-)I_+}{Tr(I_+I_-)} = M_n \tag{11.7}$$

dla pierwszych współczynników ω_k i Ω_k^2 otrzymujemy następujące wzory

$$\begin{aligned}
\omega_0 &= M_1, & \Omega_0^2 &= M_2 - M_1^2, \\
\omega_1 &= \frac{M_3 - M_1M_2}{\Omega_0^2} - \omega_0, \\
\Omega_1^2 &= \frac{M_4 - M_2^2}{\Omega_0^2} - (\omega_0 + \omega_1)^2.
\end{aligned} \tag{11.8}$$

We wzorach (11.8) 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 musimy we wzorach (11.8) zamienić zwykłe momenty na centralne i wtedy otrzymujemy

$$\begin{aligned}
\omega_k &= 0, & k &= 0,1,2,\dots, \\
\Omega_0^2 &= m_2, & \Omega_1^2 &= \frac{m_4 - m_2^2}{m_2}.
\end{aligned} \tag{11.9}$$

Rozpatrzmy najpierw jako przykład układ dwuspinowy, Hamiltonian oddziaływania którego opisuje wzór

$$\hat{H}_d^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{i>j} D_{zz}^{ij} (2\hat{I}_{iz}\hat{I}_{jz} - \hat{I}_{ix}\hat{I}_{jx} - \hat{I}_{iy}\hat{I}_{jy}) . \quad (11.10)$$

Dla układu dwuspinowego

$$m_2 = \sqrt{m_4} = \frac{(\Delta \omega)^2}{4} , \quad (11.11)$$

gdzie $\Delta \omega$ jest „rozszczeniem” Pake’a

$$\Delta \omega = \frac{\mu_0}{8\pi^2} \gamma^2 h \frac{3}{2} R^{-3} (1 - 3\cos^2 \theta)$$

Biorąc pod uwagę (11.9) otrzymujemy

$$\Omega_0^2 = \frac{(\Delta \omega)^2}{4} , \quad \Omega_1^2 = 0 . \quad (11.12)$$

Po podstawieniu (11.12) do układu równań (11.1) znajdujemy

$$\begin{aligned} -i \frac{d}{dt} G_0^{(0)}(t) &= \Omega_0^2 G_1^{(0)}(t) \\ -i \frac{d}{dt} G_1^{(0)}(t) &= G_0^{(0)}(t) \end{aligned} . \quad (11.13)$$

Układ dwóch równań (11.13) ma rozwiązanie

$$G_0^{(0)}(t) = \frac{1}{2} e^{i\Omega_0 t} + \frac{1}{2} e^{-i\Omega_0 t} . \quad (11.14)$$

Transformacja Fouriera od (11.14) powinna dać widmo MRJ (centrum widma znajduje się przy $\omega = \omega_0$)

$$f(\Delta) = \frac{1}{2} \delta(\Delta - \Omega_0) + \frac{1}{2} \delta(\Delta + \Omega_0) , \quad (11.15)$$

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

Otrzymane widmo MRJ układu dwuspinowego jest zupełnie zgodne z wynikami Pake’a.

Rozpatrzmy teraz układ wielospinowy, w którym nie można wydzielić izolowanych grup spinów, zawierających dwa, trzy, cztery itd. jądra. Rozwiązania układu równań (11.1) będziemy szukać stosując transformację Laplace'a. Zdefiniujemy najpierw wyznacznik

$$D_j(s) = \begin{vmatrix} is + \omega_j & \Omega_j^2 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & is + \omega_{j+1} & \Omega_{j+1}^2 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & is + \omega_{j+2} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \end{vmatrix}. \quad (11.16)$$

Ze wzoru (11.16) wynika

$$D_j(s) = (is + \omega_j)D_{j+1}(s) - \Omega_j^2 D_{j+2}(s). \quad (11.17)$$

Zapiszmy wzór na $G_0(s)$ w postaci

$$G_0(s) = \frac{iD_1(s)}{D_0(s)}. \quad (11.18)$$

Stosując (11.17), wzór (11.18) możemy zapisać w postaci

$$\begin{aligned} G_0(s) &= \frac{iD_1(s)}{(is + \omega_0)D_1(s) - \Omega_0^2 D_2(s)} = \\ &= \frac{1}{s - i\omega_0 + i\Omega_0^2 \frac{D_2(s)}{D_1(s)}}. \end{aligned} \quad (11.19)$$

Stosując do $D_1(s)$ ponownie związek (11.17) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \frac{iD_2(s)}{D_1(s)} &= \frac{iD_2(s)}{(is + \omega_1)D_2(s) - \Omega_1^2 D_3(s)} = \\ &= \frac{1}{s - i\omega_1 + i\Omega_1^2 \frac{D_3(s)}{D_2(s)}}. \end{aligned} \quad (11.20)$$

Przedłużając tę procedurę ostatecznie znajdujemy

$$G_0(s) = \frac{1}{s - i\omega_0 + \frac{\Omega_0^2}{s - i\omega_1 + \frac{\Omega_1^2}{s - i\omega_2 + \dots}}}. \quad (11.21)$$

Dla Hamiltonianu oddziaływania dipolowego wszystkie $\omega_k = 0$ i transformata Laplace'a funkcji $G_0^{(0)}(t)$, która opisuje obwiednie FID, ma postać

$$G_0^{(0)}(s) = \frac{1}{s + \frac{\Omega_0^2}{s + \frac{\Omega_1^2}{s + \dots}}} \quad (11.22)$$

Przypuśćmy teraz, że dla układu wielospinowego z Hamiltonianem oddziaływania dipolowego

$$\Omega_0^2 = \Omega_1^2 = \Omega_2^2 = \dots = m_2 \quad (11.23)$$

W tym przypadku ułamek łańcuchowy we wzorze (11.22) możemy zapisać w postaci

$$G_0^{(0)}(s) = \frac{1}{K} \quad (11.24)$$

gdzie

$$K = s + \frac{1}{K} \quad (11.25)$$

Ze wzoru (11.25) otrzymujemy

$$K_{1,2} = \frac{1}{2} \left(s \pm \sqrt{s^2 + 4m_2} \right) \quad (11.26)$$

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

$$G_0^{(0)}(s) = \frac{1}{s} \quad (11.27)$$

Ponieważ rozwiązanie równania (11.25) względem K musi być słuszne przy dowolnej wartości m_2 , z dwu pierwiastków (11.26) równania (11.25) fizyczny sens ma tylko pierwiastek

$$K = \frac{1}{2} \left(s + \sqrt{s^2 + 4m_2} \right) \quad (11.28)$$

Po podstawieniu (11.28) do (11.24) i po odwrotnym przekształceniu Laplace'a (patrz matematyczne poradniki), dla funkcji $G_0^{(0)}(t)$ otrzymujemy

$$G_0^{(0)}(s) = \frac{J_1(2\sqrt{m_2 t})}{\sqrt{m_2 t}}, \quad (11.29)$$

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

Funkcja (11.29), mimo że zastosowane przybliżenie (11.23) nie jest uzasadnione fizycznie, bardzo dobrze opisuje doświadczalny zanik swobodnej indukcji jąder ^{19}F w monokryształe CaF_2 .

Rozważmy teraz inną metodę obliczenia sygnału precesji swobodnej, która nazywa się metodą zastosowania funkcji pamięci. Oznaczając przez $K(s)$

$$K(s) = i\Omega \frac{D_2(s)}{D_1(s)}, \quad (11.30)$$

zapiszmy wzór (11.19) w postaci

$$sG_0(s) = i\omega_0 G_0(s) - G_0(s)K(s). \quad (11.31)$$

Stosując odwrotne przekształcenie Laplace'a do obu stron równania (11.31) otrzymujemy

$$\frac{dG_0(t)}{dt} = i\omega_0 G_0(t) - \int_0^t dt_1 K(t-t_1)G_0(t_1). \quad (11.32)$$

Dla funkcji $G_0^{(0)}(t)$ i Hamiltonianu oddziaływania dipolowego odpowiednikiem całkowo-różniczkowego równania (11.32) będzie następujące równanie

$$\frac{dG_0^{(0)}(t)}{dt} = - \int_0^t dt_1 K_0(t-t_1)G_0^{(0)}(t_1). \quad (11.33)$$

Funkcje $K(t-t_1)$ i $K_0(t-t_1)$ nazywają się funkcjami pamięci. Nazwa ta pochodzi z tego, że jak widać z równań (11.32) i (11.33), 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

$$K_0(t-t_1) = \frac{1}{T_2} \delta(t-t_1), \quad (11.34)$$

gdzie $\delta(x)$ - delta funkcja Diraca, to ze wzoru (11.33) otrzymujemy

$$G_0^{(0)}(t) = \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right). \quad (11.35)$$

Transformacja Fouriera (11.35) daje widmo MRJ

$$f(\Delta) = \frac{1}{\pi} \frac{T_2}{1 + \Delta^2 T_2^2}, \quad \Delta = \omega - \omega_0. \quad (11.36)$$

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 zwykle linie MRJ w cieczech.

W przypadku ciał stałych stosuje się zwykle następujące funkcji pamięci

$$K_0(\tau) = m_2 \exp(-B\tau^2) \quad (11.37)$$

i

$$K_0(\tau) = m_2 \theta(\tau_c - \tau). \quad (11.38)$$

We wzorze (11.38) funkcja $\theta(x)$ jest schodkową funkcją Heaviside’a, charakteryzującą się własnością

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

Stałe B i τ_c we wzorach (11.37) i (11.38) związane są z centralnymi momentami m_2 i m_4 widma MRJ.

Na zakończenie zwróćmy uwagę na to, że dla funkcji pamięci $K_0(\tau)$ (jak i funkcji $K(\tau)$) można również otrzymać całkowo-różniczkowe równanie

$$\frac{dK_0(t)}{dt} = - \int_0^t dt_1 L_0(t - t_1) K_0(t_1), \quad (11.39)$$

gdzie $L_0(\tau)$ jest transformatą Laplace’a funkcji $L_0(s)$ (patrz wzór (11.20))

$$L_0(s) = i\Omega_0^2 \Omega_1^2 \frac{D_3(s)}{D_2(s)}.$$

Tu funkcja pamięci $L_0(t - t_1)$ spełnia taką samą rolę, co i funkcja pamięci $K_0(t - t_1)$ w równaniu (11.33). Oczywiście, że ta procedura wprowadzania kolejnych funkcji pamięci (funkcji pamięci $M_0(t - t_1)$ dla funkcji $L_0(t)$ itd.) może być przedłużona.