

Wykład 12

Impulsowe zaburzenie układu spinowego

12.1. Widmo częstotliwości prostokątnego impulsu

Prostokątny impuls o długości τ i częstotliwości ω_c ma widmo częstotliwości, obwiednię którego opisuje funkcja

$$f(\omega - \omega_c) = \int_{-\tau/2}^{\tau/2} \cos[(\omega - \omega_c)t] dt = \tau \frac{\sin[(\omega - \omega_c)\tau/2]}{(\omega - \omega_c)\tau/2}. \quad (12.1)$$

Funkcja $f(\omega - \omega_c)$ jest równa τ dla $\omega = \omega_c$ i zero dla całych wartości argumentu $(\omega - \omega_c)\tau/2\pi$. Pierwsze zero w widmie częstotliwości mamy przy $\omega - \omega_c = 2\pi/\tau$. W hercach to będzie przy $\nu - \nu_c = 1/\tau$. Gęstość spektralna energii, czyli $E(\omega - \omega_c) = f^2(\omega - \omega_c)$ jest proporcjonalna do kwadratu wielkości pola radiowego i może być unormowana biorąc pod uwagę, że

$$\int_{-\infty}^{\infty} E(\omega - \omega_c) d(\omega - \omega_c) = \frac{B_{RF}^2}{\mu_0} = \frac{\omega_{RF}^2}{\mu_0 \gamma^2}. \quad (12.2)$$

Skąd

$$E(\omega - \omega_c) = \frac{\omega_{RF}^2 \tau}{2\pi \mu_0 \gamma^2} \left[\frac{\sin[(\omega - \omega_c)\tau/2]}{(\omega - \omega_c)\tau/2} \right]^2. \quad (12.3)$$

Funkcja w kwadratowych nawiasach równa się 1 przy $\omega \approx \omega_c$ i spektralna składowa gęstości energii około częstotliwości nośnej (carrier) impulsu liniowo zwiększa się z długością impulsu τ .

Na podstawie wzoru (12.3) określamy pożyteczną szerokość pasma wzbudzenia $\delta\omega_{bw}$ dla prostokątnego impulsu jako

$$E\left(\omega - \omega_c = \pm \frac{1}{2} \delta\omega_{bw}\right) = \frac{1}{2} E(\omega = \omega_c). \quad (12.4)$$

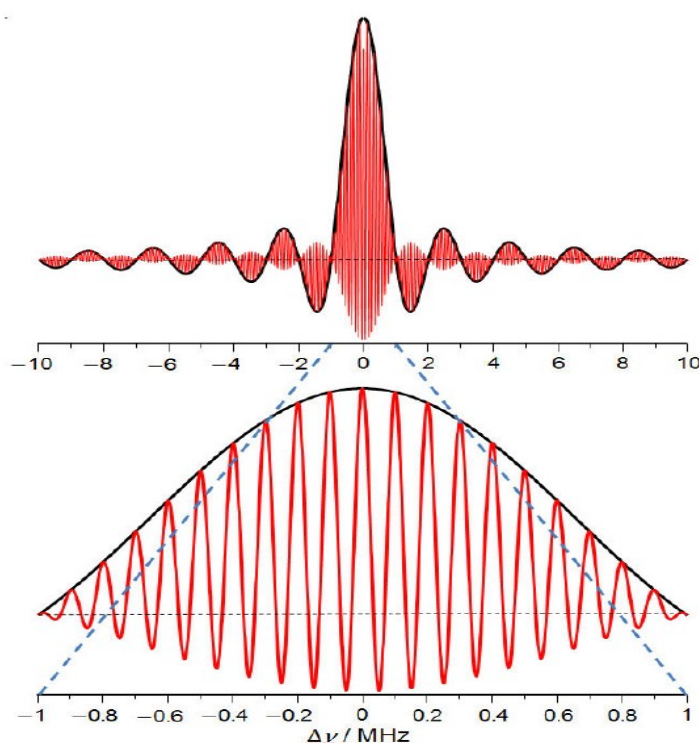
Dla $(\omega - \omega_c)\tau/2 = 1,3917$ mamy $[\sin[(\omega - \omega_c)\tau/2]/[(\omega - \omega_c)\tau/2]]^2 \approx 0,49992 \approx 1/2$. A zatem szerokość pasma wzbudzenia prostokątnego impulsu w hercach równa się w przybliżeniu odwrotnej szerokości impulsu τ albo dokładniej

$$\delta\nu_{bw} \approx \frac{0,886}{\tau}. \quad (12.5)$$

Sekwencje impulsowe zawierają kilka impulsów. Dla sekwencji z nieparzystą liczbą $(2n + 1)$ prostokątnych impulsów i z odległością między impulsami T uogólniamy wzór (12.1) i piszemy

$$f(\omega - \omega_c) = \tau \frac{\sin[(\omega - \omega_c)\tau / 2]}{(\omega - \omega_c)\tau / 2} \left(1 + 2 \sum_{k=1}^n \cos[k(\omega - \omega_c)T] \right). \quad (12.6)$$

Na przykład, sekwencje impulsowe na echo stymulowane i NOESY zawierają trzy impulsy $\pi / 2$. Na rys.12.1 przedstawione, jako przykład, widmo częstotliwości pojedynczego prostokątnego $1 \mu s$ impulsu oraz widmo częstotliwości trzech impulsów o szerokości $1 \mu s$ i z $10 \mu s$ odległościami.



Rys.12.1. Gęstości widmowe impulsu szerokości $1 \mu s$ (grube linie) i sekwencji z trzech impulsów o długości $1 \mu s$ i odległościami między impulsami $10 \mu s$ (wąskie linie). Dolny rysunek pokazuje zakres pomiędzy pierwszymi zerami dla pojedynczego impulsu.

Jednak w wielu zastosowaniach w NMR i MRI wymagane jest jednorodne wzbudzenie w zakresie wybranego obszaru częstotliwości (wzbudzenie prostokątne). W tym celu można rozważyć właściwości symetrii przekształcenia Fouriera. Hipotetyczny impuls z funkcją amplitudy (obwiedni) $\sin(bt)/bt$ i nieskończonej długości $-\infty < t < \infty$ ma po kosinus transformacji Fouriera prostokątne widmo z szerokością pasma wzbudzenia $\delta \nu_{bw} = b/\pi$ około nośnej częstotliwości ν_c . W rzeczywistości musimy wykorzystywać skończone impulsy, a

zatem musimy rozważać urojony charakter transformacji Fouriera. Kupce i Freeman rozważyli radiowy impulsy (HS) z obwiednią w postaci hiperbolicznego sekansa i zaproponowali WURST impulsy (Wide-band, Uniform Rate, Smooth Truncation – szerokie pasmowe, równomierne przesunięcie, gładkie obcięcie) z charakterystycznym sausage („parówko podobnym”) kształtem. Impulsy HS i WURST są skończone w czasie i zawierają rzeczywiste i urojone składowe.

W elektronice taki „chirped” sygnał („chirped” – szczebiotanie) jest związany z zależnością od czasu częstotliwości nośnej. Z podstaw elektroniki wiadomo też, że fazowa modulacja daje ten sam efekt co i modulacja częstości. Niestety takie „chirped” impulsy nie rozwiązują głównego problemu związanego z ograniczonym pasmem wzbudzenia; jednak one dają możliwość prawie jednorodnie wzbudzać układ spinowy w ograniczonym spektralnym obszarze impulsu i są dziś dość popularne w wielu zastosowaniach NMR.

12.2. Nieselektywne wzbudzenie

W przypadku nieselektywnego wzbudzenia oddziaływanie z polem radiowym impulsu musi być znacznie większe niż wewnętrzne oddziaływania w układzie spinowym (oddziaływania kwadrupolowe, dipolowe, elektronowo-jądrowe). W tym przypadku impuls nazywa się „hard” impulsem. Oprócz tego pasmo przepustowości obwodu rezonansowego z próbką, $\delta \nu_{probe}$ i szerokość pasma wzbudzającego impulsu $\delta \nu_{bw}$ muszą być znacznie większe niż wielkości Hamiltonianów oddziaływania wyrażonych w Hercach.

Dla nieselektywnego wzbudzenia w ciągu działania RF impulsu można zaniedbać wpływem wewnętrznych oddziaływań w układzie spinowym, a operator ewolucji w wirującym układzie współrzędnych możemy zapisać jako

$$U_i(t, t_0) = \exp[-i\omega_{RF}I_y(t - t_0)] . \quad (12.7)$$

Jeżeli układ spinowy przed działaniem RF impulsu znajdował się w stanie równowagi termicznej i operator macierzy gęstości był równy $\rho_0 = I_z$, to po działaniu impulsu o szerokości τ operator macierzy gęstości przyjmuje postać

$$\rho_i(\tau) = \exp(-i\omega_{RF}\tau I_y)I_z \exp(i\omega_{RF}\tau I_y) = \cos(\omega_{RF}\tau)I_z + \sin(\omega_{RF}\tau)I_x , \quad (12.8)$$

i dla intensywności sygnału precesji swobodnej (FID), $G(t = 0)$ otrzymujemy

$$G(0) = \frac{\langle I_- | \rho_i(\tau) \rangle}{\langle I_x | I_x \rangle} = \sin(\omega_{RF}\tau) . \quad (12.9)$$

Po działaniu radiowego impulsu ewolucję operatora gęstości opisuje Hamiltonian wewnętrznych oddziaływań w układzie spinowym. W przypadku oddziaływań kwadrupolowych i Hamiltonianu $H_Q^{(0)}$, zapisanego w przedstawieniu oddziaływania, operator ewolucji $U(t,0)$ określa wzór

$$U_i(t,0) = \exp(-iH_Q^{(0)}t) \equiv \exp\left\{-i\frac{\omega_Q}{6}[3I_z^2 - I(I+1)]t\right\}. \quad (12.10)$$

Biorąc pod uwagę (12.10) i (12.8) dla sygnału FID znajdujemy

$$\begin{aligned} G(t) &= \frac{1}{\langle I_x | I_x \rangle} \sum_{m=-I}^I \langle m | I_- | m+1 \rangle \langle m+1 | U_i^{-1}(t,0) \rho_i(\tau) U_i(t,0) | m \rangle = \\ &= \frac{1}{\langle I_x | I_x \rangle} \sin(\omega_{RF}\tau) \sum_{m=-I}^I \langle m | I_- | m+1 \rangle \langle m+1 | I_x | m \rangle \exp\left\{i\frac{\omega_Q}{2}t[(m+1)^2 - m^2]\right\} = \\ &= \frac{1}{\langle I_x | I_x \rangle} \sin(\omega_{RF}\tau) \sum_{m=-I}^I 2W_m^2 \exp\left\{i\omega_Q \left(m + \frac{1}{2}\right) \cdot t\right\}, \end{aligned} \quad (12.11)$$

gdzie

$$W_m = \frac{1}{2} \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} = \frac{1}{2} \sqrt{(I-m)(I+m+1)}. \quad (12.12)$$

Sygnał FID zawiera $2I$ przejść kwadrupolowych. Dla przejścia centralnego $m = -1/2$ i sygnał od tego przejścia nie zależy od czasu i

$$G_{-1/2,1/2}(0) = \frac{2W_{-1/2}^2}{\langle I_x | I_x \rangle} \sin(\omega_{RF}\tau) = \frac{3(2I+1)}{8I(I+1)} \sin(\omega_{RF}\tau). \quad (12.13)$$

Tu uwzględniliśmy, że $\langle I_x | I_x \rangle = \text{Tr}(I_x^2) = I(I+1)(2I+1)/3$.

Dla dowolnego przejścia $m \rightarrow m+1$ intensywność określa wzór

$$G_{m,m+1}(0) = \frac{3[I(I+1) - m(m+1)]}{2I(I+1)(2I+1)} \sin(\omega_{RF}\tau) = f(I,m) \sin(\omega_{RF}\tau). \quad (12.14)$$

Zależność intensywności FID, $G(0)$ dla nieselektywnego wzbudzenia wszystkich przejść kwadrupolowych jest proporcjonalna do $\sin(\omega_{RF}\tau)$, czyli jest taka sama jak dla jąder ze spinem $1/2$. Mnożniki $f(I,m)$ odpowiadające intensywnościom przejść są przedstawione w Tabeli 12.1.

Tablica 12.1. Mnożnik $f(I, m)$ we wzorze (12.14)

$I \setminus m$	$-\frac{9}{2}$	$-\frac{7}{2}$	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$+\frac{5}{2}$	$+\frac{7}{2}$
$\frac{1}{2}$					1				
$\frac{3}{2}$				$\frac{3}{10}$	$\frac{4}{10}$	$\frac{3}{10}$			
$\frac{5}{2}$			$\frac{5}{35}$	$\frac{8}{35}$	$\frac{9}{35}$	$\frac{8}{35}$	$\frac{5}{35}$		
$\frac{7}{2}$		$\frac{7}{84}$	$\frac{12}{84}$	$\frac{15}{84}$	$\frac{16}{84}$	$\frac{15}{84}$	$\frac{12}{84}$	$\frac{7}{84}$	
$\frac{9}{2}$	$\frac{9}{165}$	$\frac{16}{165}$	$\frac{21}{165}$	$\frac{24}{165}$	$\frac{25}{165}$	$\frac{24}{165}$	$\frac{21}{65}$	$\frac{16}{165}$	$\frac{9}{165}$

12.3. Selekttywne wzbudzenie

Nieselektywne wzbudzenie nie zawsze można zrealizować na praktyce. Wzbudzenie polem radiowym dla którego oddziaływanie z polem radiowym impulsu jest mniejsze niż wewnętrzne oddziaływania w układzie spinowym (oddziaływania kwadrupolowe, dipolowe, elektronowo-jądrowe) nosi nazwę selektywnego wzbudzenia. W tym przypadku impuls nazywa się „soft” impulsem.

Kwadrupolowe jądro ze spinem I w ogólnym przypadku ma $2I$ przejść spektroskopowych. Selekttywne wzbudzenie pojedynczego przejścia $m \rightarrow m+1$ zwykle rozważają wprowadzając pojęcie fikcyjnego spina $S = 1/2$. Ten fikcyjny spin dotyczy dwóch poziomów Zeemana z liczbami kwantowych m i $m+1$. W reprezentacji macierzowej podmacierz operatora I_z , związana z przejściem $m \rightarrow m+1$, ma postać

$$\begin{pmatrix} m+1 & 0 \\ 0 & m \end{pmatrix} \equiv \frac{2m+1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix} \Rightarrow \left(m + \frac{1}{2}\right) \hat{1} + S_z. \quad (12.15)$$

Składowe x, y fikcyjnego spinu S wprowadzamy w podobny sposób.

Dla y składowej

$$\begin{pmatrix} 0 & -iW_m \\ iW_m & 0 \end{pmatrix} \equiv \frac{iW_m}{V_{-1/2}} \begin{pmatrix} 0 & -iV_{-1/2} \\ iV_{-1/2} & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow 2W_m S_y, \quad (12.16)$$

gdzie W_m określa wzór (12.12), a dla x składowej

$$\begin{pmatrix} 0 & W_m \\ W_m & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow 2W_m S_x. \quad (12.17)$$

Ze wzorów (12.15) otrzymujemy, że dla selektywnego wzbudzenia przejścia $m \rightarrow m+1$ musimy wykonać zamianę

$$I_z \Rightarrow \left(m + \frac{1}{2} \right) \hat{1} + S_z, \quad (12.18)$$

$$I_{x,y} \Rightarrow 2W_m S_{x,y}. \quad (12.19)$$

Na przykład, po działaniu selektywnego impulsu $m \rightarrow m+1$ operator macierzy gęstości zapisujemy w postaci (patrz (12.8))

$$\begin{aligned} \rho_i(\tau) &= \exp(-i\omega_{RF}\tau I_y) I_z \exp(i\omega_{RF}\tau I_y) \Rightarrow \exp(-i\omega_{RF}\tau I_y) \left[\left(m + \frac{1}{2} \right) \hat{1} + S_z \right] \exp(i\omega_{RF}\tau I_y) \Rightarrow \\ &\Rightarrow \left(m + \frac{1}{2} \right) \hat{1} + \exp(-i2W_m\omega_{RF}\tau S_y) S_z \exp(i2W_m\omega_{RF}\tau S_y) = \\ &= \left(m + \frac{1}{2} \right) \hat{1} + \cos(2W_m\omega_{RF}\tau) \cdot S_z + \sin(2W_m\omega_{RF}\tau) \cdot S_x. \end{aligned} \quad (12.20)$$

Biorąc pod uwagę (12.20) dla amplitudy sygnału FID, pochodzącego od przejścia $m \rightarrow m+1$ po działaniu selektywnego impulsu, otrzymujemy

$$G_{m,m+1}^{sel}(0) = \frac{\langle S_- | \rho_i(\tau) \rangle}{\langle I_x | I_x \rangle} = \frac{3W_m}{I(I+1)(2I+1)} \sin(2W_m\omega_{RF}\tau). \quad (12.21)$$

Tu uwzględniliśmy, że $\langle I_x | I_x \rangle = Tr(I_x^2) = I(I+1)(2I+1)/3$.

Ze wzoru (12.21) widzimy, że w przypadku selektywnego wzbudzenia maksymalny sygnał obserwuje się, gdy

$$2W_m\omega_{RF}\tau = \sqrt{(I-m)(I+m+1)}\omega_{RF}\tau = \frac{\pi}{2}. \quad (12.22)$$

Dla centralnego przejścia $-1/2 \rightarrow 1/2$ ze wzoru (12.22) mamy

$$\sqrt{(I+1/2)(I-1/2+1)}\omega_{RF}\tau = (I+1/2)\omega_{RF}\tau = \frac{\pi}{2}. \quad (12.23)$$

W przypadku nieselektywnego wzbudzenia, jak wynika ze wzoru (2.14), maksymalny sygnał obserwuje się, gdy

$$\omega_{RF}\tau = \frac{\pi}{2}. \quad (12.24)$$

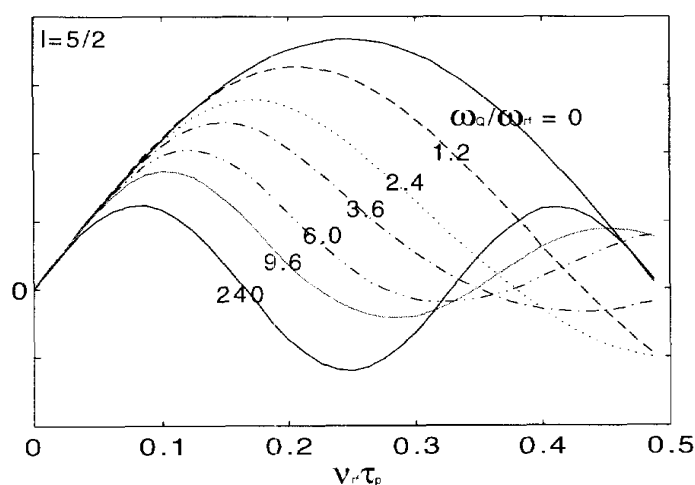
Z porównania (12.23) i (12.24) widzimy, że przy równych amplitudach pola radiowego w impulsach przy wzbudzeniu selektywnym i nieselektywnym $\omega_{RF} = \text{const}$, optymalne impulsy muszą mieć długości

$$\tau_{sel} = \frac{\tau_{niesel}}{I + 1/2} \quad (12.25)$$

A zatem dla selektywnego wzbudzenia centralnego przejścia, optymalnym będzie długość impulsu nieselektywnego $\pi/2$ podzielonego przez $I + 1/2$.

12.4. Wzbudzenie szerokich sygnałów

W przypadku, gdy oddziaływania kwadrupolowe i oddziaływanie z polem radiowym są porównywalne, czyli $\omega_{RF} \sim \omega_Q$, wzbudzenie układu spinowego jest niesinusoidalne (nie można go opisać wzorami (12.9) albo (12.21)). Właśnie ten zakres wzbudzenia i wykorzystuje się w nutacyjnej spektroskopii NMR. Obliczenia zależności intensywności sygnału od długości impulsu radiowego dla różnych wartości parametru ω_Q/ω_{RF} są przedstawione na rys.12.2.



Rys.12.2. Obliczone zależności intensywności sygnałów od pola powierzchni impulsu

$(V_{RF}\tau_p)$ dla różnych wartości stosunku ω_Q/ω_{RF} .

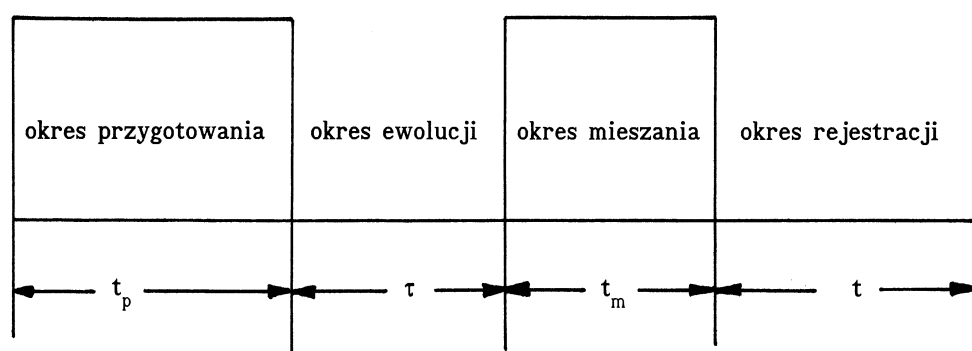
Z krzywych, przedstawionych na rys.12.2 wynika, że tylko dla krótkich impulsów radiowych τ_p zależność intensywności sygnałów od jąder kwadrupolowych z różnymi ω_Q jest wprost proporcjonalna do τ_p i prawie nie zależy od stosunku ω_Q/ω_{RF} . A zatem tylko dla dość małego interwału τ_p

$$\tau_p < \frac{\pi}{6(I + 1/2)\omega_{RF}} \cong \frac{1}{12(I + 1/2)\omega_{RF}}, \quad (12.26)$$

można otrzymać prawie prawidłowe (bez zniekształceń) widma NMR kwadrupolowych jąder.

12.5. Dwuwymiarowa spektroskopia NMR

We wszystkich eksperymentach dwuwymiarowej spektroskopii MRJ możemy wydzielić cztery okresy: 1) okres przygotowania, 2) okres ewolucji, 3) okres mieszania, 4) okres rejestracji (rys.12.3). Rozważmy po kolei cztery okresy dwuwymiarowego eksperymentu.



Rys. 12.3. Schemat dwuwymiarowego eksperymentu

Okres przygotowania. Czas trwania tego okresu t_p zwykle jest większy niż czas relaksacji spin-sieć T_1 . W końcu okresu przygotowania na układ spinowy, znajdujący się w stanie równowagi termicznej z otoczeniem, działa impuls albo sekwencja impulsów.

Okres ewolucji. W tym okresie ewolucję układu opisuje hamiltonian oddziaływania jąder $(\hat{H}_{od}^{(0)})_e$. Hamiltonian $(\hat{H}_{od}^{(0)})_e$ może być inny niż hamiltonian $\hat{H}_{od}^{(0)}$ oddziaływania jąder magnetycznych w stałym zewnętrznym polu magnetycznym \vec{B}_0 , wskutek działania na układ spinowy, na przykład, rozsprzęgającym impulsem albo wskutek rotacji próbki wokół kąta magicznego. Istnieją inne impulsowe metody powodujące zmianę hamiltonianu $\hat{H}_{od}^{(0)}$.

Okres mieszania. Ten okres zawiera jeden impuls albo sekwencję impulsów. Nazwa tego okresu pochodzi od tego, że wskutek działania impulsu (albo sekwencji impulsów) zachodzi mieszanie różnych stanów układu i, na przykład, stan z wielokwantową koherencją przechodzi w obserwowalny stan z jednokwantową koherencją (mowa o tym będzie na ostatnim wykładzie).

Okres rejestracji. W tym okresie ewolucję układu opisuje hamiltonian oddziaływania jąder $(\hat{H}_{od}^{(0)})_r$. Jak w okresie ewolucji, ten hamiltonian możemy modyfikować stosując sekwencje impulsów albo rotując próbkę wokół kąta magicznego. W okresie rejestracji, jak wynika z nazwy tego okresu, odbywa się akwizycja (zbiór) eksperymentalnych danych.

Zbieranie danych potrzebnych do utworzenia dwuwymiarowego widma MRJ polega na wielokrotnym powtarzaniu eksperymentu (przy stałych t_p i t_m), za każdym razem z inną wartością czasu ewolucji τ . Otrzymana w taki sposób funkcja $F(\tau, t)$ jest funkcją czasu ewolucji τ i czasu rejestracji t . Stosując dwuwymiarową transformację Fouriera funkcji $F(\tau, t)$, otrzymujemy funkcję dwu częstotliwości $F(\omega_1, \omega_2)$

$$F(\omega_1, \omega_2) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} F(\tau, t) \exp[-i(\omega_1 \tau + \omega_2 t)] d\tau dt . \quad (12.27)$$

Funkcja $F(\omega_1, \omega_2)$ nazywa się dwuwymiarowym widmem MRJ.

Dwuwymiarowa transformacja Fouriera polega na kolejnym wykonaniu dwu jednowymiarowych transformacji Fouriera. Pierwszy raz wykonujemy transformację Fouriera według zmiennej t , podczas gdy wartość τ jest ustalona, a następnie wykonujemy transformację Fouriera otrzymanej funkcji $F(\tau, \omega_2)$ według zmiennej τ . Kolejność transformacji (najpierw według τ , a następnie według t) nie ma wpływu na ostateczny wynik.

Wszystkie eksperymenty dwuwymiarowej spektroskopii MRJ można podzielić na cztery grupy:

1. Eksperymenty, za pomocą których można rozróżnić (rozdzielić) różne oddziaływania w Hamiltonianie układu spinowego.
2. Eksperymenty pozwalające wyjawiać korelację między przejściami spektroskopowymi sprzężonych jąder.
3. Eksperymenty, za pomocą których można zarejestrować wielokwantowe widma MRJ.
4. Dwuwymiarowe eksperymenty MRJ badania różnych dynamicznych zjawisk, związanych z ciepłym ruchem jąder, efektem Overhausera, procesami spinowej dyfuzji itp..

12.6. Nutacyjna spektroskopia NMR kwadrupolowych jąder

Nutacyjny NMR eksperyment jest najprostszym dwuwymiarowym eksperymentem (rys. 12.4). W ciągu okresu ewolucji t_1 , na układ spinowy działa pole radiowe o rezonansowej częstotliwości $\omega_0 = \gamma B_0$ (rys.12.4). W wirującym z rezonansową częstotliwością układzie współrzędnych spiny wykonują nutacje (precesje) dookoła silnego pola radiowego z częstotliwością ω_1 . W przypadku kwadrupolowego jądra częstotliwość nutacji ω_1 zależy od kwadrupolowych parametrów oddziaływania (C_Q, η) kwadrupolowego jądra. Po działaniu tego pola rejestruje się sygnał FID jako funkcja czasu t_2 . Po dwuwymiarowej transformacji Fouriera zarejestrowanego sygnału $V(t_1, t_2)$ otrzymujemy dwuwymiarowe widmo NMR $F(\omega_1, \omega_2)$.

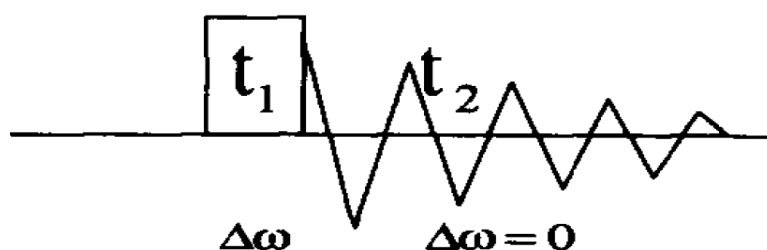


Fig. 12.4. Schemat nutacyjnego eksperymentu

Jeżeli wzbudzenie kwadrupolowego jądra jest nieselektywnym wzbudzeniem $\omega_{RF} \gg \omega_Q$, częstotliwość nutacji wynosi $\omega_1 \cong \omega_{RF}$. Jeżeli $\omega_Q \gg \omega_{RF}$ (zwykle przyjmuje się, że $\omega_Q > 10\omega_{RF}$), to mamy do czynienia z selektywnym wzbudzeniem i, zgodnie ze wzorem (12.23), $\omega_1 \cong \omega_{RF}(I + 1/2)$. W zakresie $1 < \omega_Q/\omega_{RF} < 10$ wzbudzenie jest częściowo selektywnym i sygnał precesji nutacyjnej $V(t_1, t_2)$ musimy liczyć liczbowo. Przy obliczeniu ewolucji układu spinowego na odcinku t_1 zwykle wykorzystują Hamiltonian

$$H_1 = \Delta \omega I_z - \omega_{RF} I_x + \frac{\omega_Q}{12} \omega_Q (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) [3I_z^2 - I(I+1)], \quad (12.28)$$

gdzie $\Delta \omega = \omega - \omega_0$; ω - częstość pola radiowego.

Ze wzoru (12.28) widać, że kwadrupolowe oddziaływania rozważają wykorzystując pierwszy rząd teorii zaburzeń.

Zwykle w przypadku kwadrupolowych jąder wzbudzenie układu spinowego jest selektywnym. Ewolucję układu spinowego w okresie detekcji sygnału, czyli na odcinku t_2 , kiedy brak pola radiowego, rozważają wykorzystując Hamiltonian

$$H_2 = H_{CS} + H_Q^{(2)}, \quad (12.29)$$

gdzie H_{CS} opisuje oddziaływania, odpowiedzialne za przesunięcie chemiczne i $H_Q^{(2)}$ - Hamiltonian kwadrupolowego przesunięcia centralnego przejścia w drugim rzędzie teorii zaburzeń.

W większości przypadków jąder kwadrupolowych wzbudzenie układu spinowego jest wzbudzeniem selektywnym i tylko sygnał od centralnego przejścia $-1/2 \rightarrow 1/2$ jest obserwowany. Biorąc pod uwagę (12.28) i (12.29) dla operatora macierzy gęstości znajdujemy

$$\rho(t_1, t_2) = e^{-iH_2 t_2} e^{-iH_1 t_1} \rho(0) e^{iH_1 t_1} e^{iH_2 t_2}, \quad (12.30)$$

gdzie $\rho(0)$ - operator macierzy gęstości w początkowej chwili (przed działaniem impulsu radiowego).

Wykorzystując (12.30) dla rejestrowanego sygnału możemy zapisać

$$V(t_1, t_2) = \frac{\langle I_- | \rho(t_1, t_2) \rangle}{\langle I_x | I_x \rangle}. \quad (12.31)$$

Przekształcenie Fouriera (12.31) dają dwuwymiarowe widmo NMR $F(\omega_1, \omega_2)$. Ze wzoru (12.30) widzimy, że rzut $F(\omega_1, \omega_2)$ na oś ω_2 (przekształcenie Fouriera sygnału $V(t_1, t_2)$ względem t_2) daje zwykle widmo NMR związane z przesunięciem chemicznym i przesunięciem kwadrupolowym drugiego rzędu. Intensywności i fazy różnych linii w widmie $F(t_1, \omega_2)$ są funkcjami długości impulsu radiowego.

Na praktyce szerokie zastosowanie otrzymała nutacyjna NMR spektroskopia z nierezonansowym wzbudzeniem. W tej metodzie $\Delta\omega = \omega - \omega_0 \neq 0$, natomiast sygnał NMR rejestruje się na częstości rezonansowe $\omega = \omega_0$ (Rys.12.4). W tym przypadku spiny wykonują w wirującym układzie współrzędnych rotacje (nutacje) dookoła efektywnego pola $\vec{B}_{eff} = (\Delta\omega / \gamma) \cdot \vec{k} + \vec{B}_{RF}$. Wybór $\omega_{eff} = \gamma B_{eff} > \omega_{RF}$ pozwala wzbudzić i zaobserwować nutację jąder z większymi C_Q . Ta metoda znalazła szerokie zastosowania w badaniach próbek w których istnieje rozrzut parametrów oddziaływania kwadrupolowego (ciała szkliste, z

domieszkami itd.). Nutacyjna spektroskopia NMR może być zastosowana również w przypadku MAS spektroskopii NMR, kiedy próbka kręci się pod kątem magicznym.