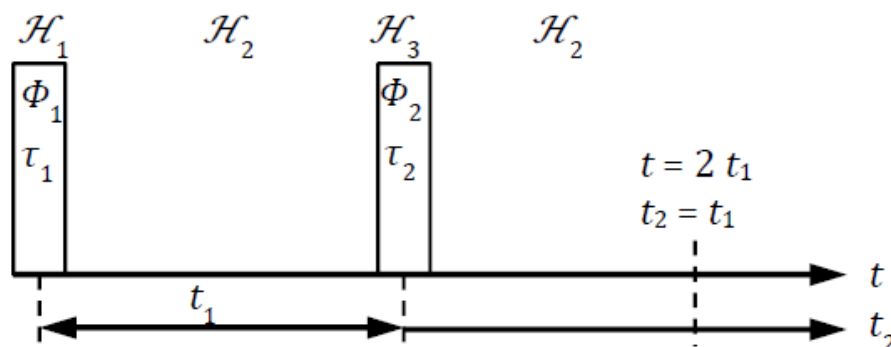


Wykład 13

ECHA SPINOWE KWADRUPOLOWYCH JĄDER

Najprostszy spin-echo eksperyment zawiera dwa impulsy radiowe (rys.13.1)



Rys.13.1. Schemat dwuimpulsowego eksperymentu.

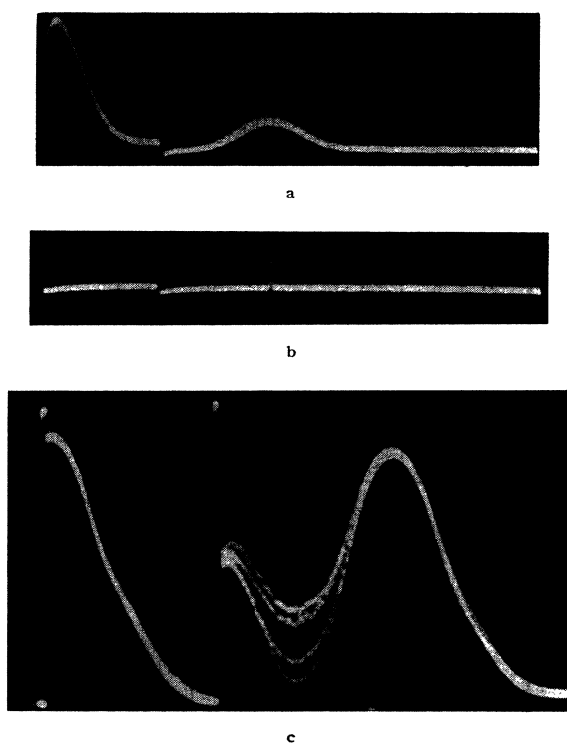


FIG. 2. Oscillographic traces for proton echoes in glycerine. The two upper photographs indicate broad and narrow signals corresponding to H_0 fields of good and poor homogeneity. The pulses, scarcely visible, are separated by 0.0005 sec. The induction decay following the first pulse in the top trace has an initial dip due to receiver saturation. The bottom photograph shows random interference of the induction decay with the echo for several exposures. The two r-f pulses are phase incoherent relative to one another.

Rys.13.2. Echo protonów w glicerynie (E.L.Hahn)

Echo spinowe protonów po raz pierwszy zaobserwował (rys.13.2) i wytłumaczył mechanizm jego powstawania E.L.Hahn. W przypadku echa Hahna stosuje się dwuimpulsowa sekwencja impulsów $90^\circ - \tau - 180^\circ - Acv$. Protony mają spin równy $\frac{1}{2}$ i mechanizm formowania się echa Hahna, związany z niejednorodnością pola magnetycznego, dość dokładnie jest opisany w podręcznikach. W przypadku kwadrupolowych jąder klasyczny mechanizm powstawania echa Hahna nie może być wykorzystany, ponieważ w tym przypadku główną rolę odgrywa zupełnie inny mechanizm, związany z kwadrupolowymi oddziaływaniami jąder.

14.1. Echa spinowe Solomona. Nieselektywne wzbudzenie

Echa spinowe w układzie kwadrupolowych jąder po raz pierwszy obserwował i wytłumaczył Solomon. Rozważmy echa Solomona na przykładzie zespołu kwadrupolowych jąder, zakładając, że Hamiltonian kwadrupolowego oddziaływania wybranego jądra ma postać ($\hbar = 1$)

$$H_Q = \omega_Q \left[I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] \cong a I_z^2, \quad (13.1)$$

gdzie

$$\omega_Q \equiv a = \frac{3e^2qQ}{8I(2I-1)\hbar} (3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\varphi). \quad (13.2)$$

Tu e^2qQ/h stała kwadrupolowego oddziaływania i η - parametr tensora gradientu elektrycznego pola (GEP) w jego głównym układzie współrzędnych. Kąty θ i φ określają orientację wektora stałego pola magnetycznego \vec{B}_0 w tym układzie współrzędnych. Zakładamy, że wielkości q, η, θ i φ są losowo zmiennymi parametrami i zależą od miejsca, w którym znajduje się kwadrupolowe jądro.

W drugim członie Hamiltonianu (13.1) stały człon $-\omega_Q I(I+1)/3$ został odrzucony, ponieważ on nie wpływa na wynik końcowy.

Ogólny wzór na sygnał NMR, który rejestrujemy w chwili $t \equiv t_2$ (rys.13.1) ma postać

$$V(\tau, t, a) = \frac{\text{Tr} \left[e^{-iaI_z^2 t} R \left(e^{-iaI_z^2 \tau} \rho(\tau_1) e^{iaI_z^2 \tau} \right) R^{-1} e^{iaI_z^2 t} I_+ \right]}{\text{Tr}(I_x^2)}, \quad (13.3)$$

gdzie $\tau \equiv t_1$ (rys.13.1) i $\rho(\tau_1)$ - operator macierzy gęstości po działaniu pierwszego impulsu radiowego o szerokości τ_1 (rys.13.1). Operator R opisuje działanie drugiego impulsu radiowego na układ kwadrupolowych jąder.

W macierzowej postaci licznik we wzorze (13.3) wynosi

$$\begin{aligned} V(\tau, t, a) &\sim \sum_{m, m', m''} e^{-iam^2 t} \langle m | R | m'' \rangle e^{-iam''^2 \tau} \langle m'' | \rho(\tau_1) | m' \rangle \langle m' | R^{-1} | m+1 \rangle \times \\ &\quad \times \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} e^{iam^2 \tau} e^{ia(m+1)^2 t} = \\ &= \sum_{m, m', m''} \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} \langle m | R | m'' \rangle \langle m'' | \rho(\tau_1) | m' \rangle \langle m' | R^{-1} | m+1 \rangle \times \end{aligned}$$

$$\times \exp\{ia[(2m+1)t - (m''^2 - m'^2)\tau]\}. \quad (13.4)$$

Ze wzoru (13.4) wynika, że, jeżeli

$$\frac{t}{\tau} = \frac{m''^2 - m'^2}{2m+1} = k, \quad (13.5)$$

to człon

$$\exp\{ia[(2m+1)t - (m''^2 - m'^2)\tau]\} = \exp\{ia(2m+1)(t - k\tau)\} \quad (13.6)$$

przy $t = k\tau$ równa się 1, a to oznacza, że przy $t = k\tau$ sygnały od różnych kwadrupolowych jąder (różnych a) dają największy wkład w obserwowany sygnał NMR. Doświadczalnie to obserwuje się jako sygnał echa. Zwróćmy uwagę, że we wzorze (13.4) $m < I$, czyli dla $I = 5/2$ liczba kwantowa $m = 3/2; 1/2; -3/2; -5/2$. Dla liczby kwantowej $m = -1/2$ mamy $\exp\{ia(2m+1)(t - k\tau)\} = 1$ i ten człon opisuje sygnał nie zależny od t . Dla spina $I = 5/2$ ze wzoru (13.5) otrzymujemy wartości k , przedstawione w Tabeli 13.1.

Tabela 13.1. Wartości $k = (m''^2 - m'^2)(m'' - m')/(2m+1)$ dla różnych m'' , m' i m

$$m = 3/2 \quad (2m+1 = 4)$$

m''	m'	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2
5/2		0	1	3/2	3/2	1	0
3/2		-1	0	1/2	1/2	0	-1
1/2		-3/2	-1/2	0	0	-1/2	-3/2
-1/2		-3/2	-1/2	0	0	-1/2	-3/2
-3/2		-1	0	1/2	1/2	0	-1
-5/2		0	1	3/2	3/2	1	0

$$m = 1/2 \quad (2m+1 = 2)$$

m''	m'	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2
5/2		0	2	3	3	2	0
3/2		-2	0	1	1	0	-2
1/2		-3	-1	0	0	-1	-3
-1/2		-3	-1	0	0	-1	-3
-3/2		-2	0	1	1	0	-2
-5/2		0	2	3	3	2	0

$$m = -3/2 \quad (2m + 1 = -2)$$

m''	m'	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2
5/2		0	-2	-3	-3	-2	0
3/2		2	0	-1	-1	0	2
1/2		3	1	0	0	1	3
-1/2		3	1	0	0	1	3
-3/2		2	0	-1	-1	0	2
-5/2		0	-2	-3	-3	-2	0

$$m = -5/2 \quad (2m + 1 = -4)$$

m''	m'	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2
5/2		0	-1	-3/2	-3/2	-1	0
3/2		1	0	-1/2	-1/2	0	1
1/2		3/2	1/2	0	0	1/2	3/2
-1/2		3/2	1/2	0	0	1/2	3/2
-3/2		1	0	-1/2	-1/2	0	1
-5/2		0	-1	-3/2	-3/2	-1	0

Z obliczeń, przedstawionych w Tabeli 13.1, można oczekiwać, że dla spina $I = 5/2$ będziemy obserwowali pięć sygnałów echa przy $t = \tau/2; \tau; 3\tau/2; 2\tau; 3\tau$. Dla tego, żeby znaleźć amplitudy tych ech założmy, że amplituda pola radiowego w impulsach B_1 jest tak duża, że kwadrupolowymi oddziaływaniami jąder w ciągu działania impulsu radiowego możemy zaniedbać

$$\omega_1 = \gamma B_1 \gg \overline{a^2}^{1/2}. \quad (13.7)$$

Takie impulsy radiowy wcześniej nazywaliśmy impulsami nieselektywnymi.

Jeżeli założmy, że pierwszy impuls jest impulsem $\pi/2$ ($\omega_1 \tau_1 = \pi/2$), to po działaniu pierwszego impulsu

$$\rho(0) \sim I_x, \quad (13.8)$$

a zatem

$$\langle m'' | \rho(0) | m' \rangle \neq 0$$

tylko dla $|m'' - m'| = 1$.

Z powyższych obliczeń (Tablica 13.1) wynika, że w przypadku nieselektywnego wzbudzenia dwa sygnały echa, dla których $k = 3/2$ i 3 są zabronione. Dla tych sygnałów

echa $|m'' - m'| = 2$ i 3 . A zatem dla $I = 5/2$ dozwolonymi są trzy sygnały echa dla których $k = 1/2, 1, 2$. Dla tych sygnałów echa możemy zapisać

$$V_{1/2}(\tau, t, a) = \sum_{m, m', m''} \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} \langle m | R | m'' \rangle \langle m'' | \rho(0) | m' \rangle \langle m' | R^{-1} | m+1 \rangle \times \exp\{ia(2m+1)(t - \tau/2)\}, \quad (13.9)$$

$$V_1(\tau, t, a) = \sum_{m, m', m''} \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} \langle m | R | m'' \rangle \langle m'' | \rho(0) | m' \rangle \langle m' | R^{-1} | m+1 \rangle \times \exp\{ia(2m+1)(t - \tau)\}, \quad (13.10)$$

$$V_2(\tau, t, a) = \sum_{m, m', m''} \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} \langle m | R | m'' \rangle \langle m'' | \rho(0) | m' \rangle \langle m' | R^{-1} | m+1 \rangle \times \exp\{ia(2m+1)(t - 2\tau)\}. \quad (13.11)$$

We wzorach (13.9) – (13.11) przy sumowaniu względem m, m' i m'' bierzemy tylko takie wartości m, m' i m'' dla których

$$\frac{m''^2 - m'^2}{2m+1} = k, \quad (13.12)$$

Zgodnie z danymi Tablicy 13.1 dla $k = 1/2$ mamy

$$m = 3/2; 2m+1 = 4; \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} = \sqrt{5}$$

m'	1/2	-1/2	1/2	-1/2
m''	3/2	3/2	-3/2	-3/2

$$m = -5/2; 2m+1 = -4; \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} = \sqrt{5}$$

m'	3/2	3/2	-3/2	-3/2
m''	1/2	-1/2	1/2	-1/2

A zatem

$$\begin{aligned} V_{1/2}(\tau, t, a) = & \sqrt{5} \exp[i4a(t - \tau/2)] [\langle 3/2 | R | 3/2 \rangle \langle 3/2 | I_x | 1/2 \rangle \langle 1/2 | R^{-1} | 5/2 \rangle + \\ & + \langle 3/2 | R | 3/2 \rangle \langle 3/2 | I_x | -1/2 \rangle \langle -1/2 | R^{-1} | 5/2 \rangle + \langle 3/2 | R | -3/2 \rangle \langle -3/2 | I_x | 1/2 \rangle \langle 1/2 | R^{-1} | 5/2 \rangle + \\ & + \langle 3/2 | R | -3/2 \rangle \langle -3/2 | I_x | -1/2 \rangle \langle -1/2 | R^{-1} | 5/2 \rangle] + \\ & + \sqrt{5} \exp[-i4a(t - \tau/2)] [\langle -5/2 | R | 1/2 \rangle \langle 1/2 | I_x | 3/2 \rangle \langle 3/2 | R^{-1} | -3/2 \rangle + \\ & + \langle -5/2 | R | -1/2 \rangle \langle -1/2 | I_x | 3/2 \rangle \langle 3/2 | R^{-1} | -3/2 \rangle + \\ & + \langle -5/2 | R | 1/2 \rangle \langle 1/2 | I_x | -3/2 \rangle \langle -3/2 | R^{-1} | -3/2 \rangle + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \langle -5/2|R|-1/2 \rangle \langle -1/2|I_x|-3/2 \rangle \langle -3/2|R^{-1}|-3/2 \rangle = \\
& = 2\sqrt{10} \exp[i4a(t-\tau/2)] [\langle 3/2|R|3/2 \rangle \langle 1/2|R^{-1}|5/2 \rangle + \langle 3/2|R|-3/2 \rangle \langle -1/2|R^{-1}|5/2 \rangle] + \\
& + 2\sqrt{10} \exp[-i4a(t-\tau/2)] [\langle -5/2|R|1/2 \rangle \langle 3/2|R^{-1}|-3/2 \rangle + \langle -5/2|R|-1/2 \rangle \langle -3/2|R^{-1}|-3/2 \rangle].
\end{aligned} \tag{13.13}$$

Zgodnie z danymi Tablicy 13.1 dla $k = 2$ mamy

$$m = 1/2; 2m + 1 = 2; \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} = 2\sqrt{2}$$

m'	3/2	3/2	-3/2	-3/2
m''	5/2	-5/2	5/2	-5/2

$$m = -3/2; 2m + 1 = -2; \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} = 2\sqrt{2}$$

m'	5/2	5/2	-5/2	-5/2
m''	3/2	-3/2	3/2	-3/2

A zatem

$$\begin{aligned}
V_2(\tau, t, a) & = 2\sqrt{2} \exp[i2a(t-2\tau)] [\langle 1/2|R|5/2 \rangle \langle 5/2|I_x|3/2 \rangle \langle 3/2|R^{-1}|1/2 \rangle + \\
& + \langle 1/2|R|-5/2 \rangle \langle -5/2|I_x|3/2 \rangle \langle 3/2|R^{-1}|1/2 \rangle + \langle 1/2|R|5/2 \rangle \langle 5/2|I_x|-3/2 \rangle \langle -3/2|R^{-1}|1/2 \rangle + \\
& + \langle 1/2|R|-5/2 \rangle \langle -5/2|I_x|-3/2 \rangle \langle -3/2|R^{-1}|1/2 \rangle] + \\
& + 2\sqrt{2} \exp[-i2a(t-2\tau)] [\langle -3/2|R|3/2 \rangle \langle 3/2|I_x|5/2 \rangle \langle 5/2|R^{-1}|-3/2 \rangle + \\
& + \langle -3/2|R|-3/2 \rangle \langle -3/2|I_x|5/2 \rangle \langle 5/2|R^{-1}|-3/2 \rangle + \\
& + \langle -3/2|R|3/2 \rangle \langle 3/2|I_x|-5/2 \rangle \langle -5/2|R^{-1}|-3/2 \rangle + \\
& + \langle -3/2|R|-3/2 \rangle \langle -3/2|I_x|-5/2 \rangle \langle -5/2|R^{-1}|-3/2 \rangle] = \\
& = 2\sqrt{10} \exp[i2a(t-2\tau)] [\langle 1/2|R|5/2 \rangle \langle 3/2|R^{-1}|1/2 \rangle + \langle 1/2|R|-5/2 \rangle \langle -3/2|R^{-1}|1/2 \rangle] + \\
& + 2\sqrt{10} \exp[-i2a(t-2\tau)] [\langle -3/2|R|3/2 \rangle \langle 5/2|R^{-1}|-3/2 \rangle + \langle -3/2|R|-3/2 \rangle \langle -5/2|R^{-1}|-3/2 \rangle]
\end{aligned} \tag{13.14}$$

W podobny sposób możemy znaleźć wzór na sygnał echa $V_1(\tau, t, a)$.

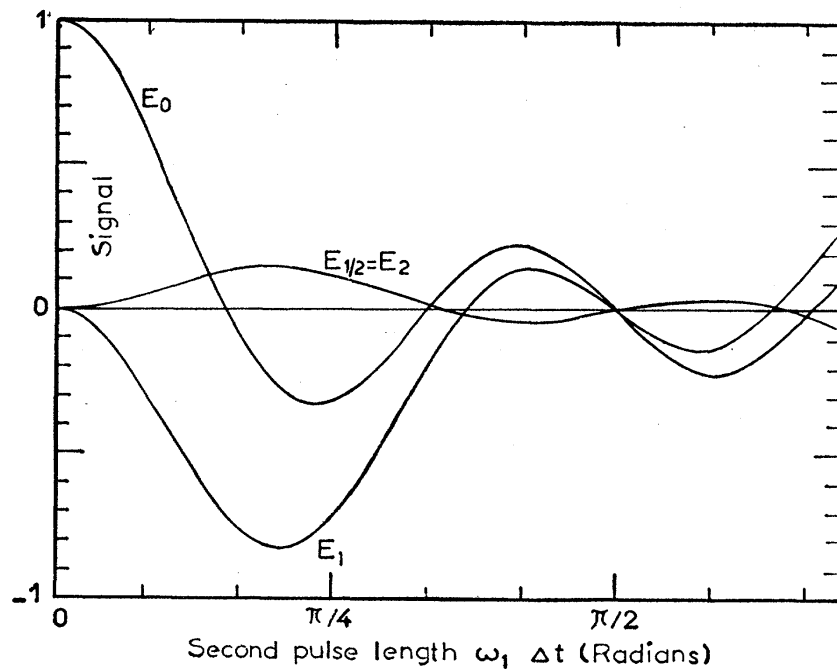
Dla tego, żeby otrzymać kształt sygnału echa $E_k(\tau, t)$, który obserwujemy przy $t = k\tau$ musimy wzory na $V_k(\tau, t, a)$ uśrednić po funkcji rozkładu $f(a)$ parametru kwadrupolowego oddziaływania a

$$E_k(\tau, t) = \int_{-\infty}^{\infty} V_k(\tau, t, a) f(a) da . \quad (13.15)$$

W przypadku nieselektywnego wzbudzenia operator R działa jako operator obrotu spinów i jego elementy macierzowe mają postać

$$\langle m | R | m' \rangle = \langle m | D^{5/2}(0, \varphi, 0) | m' \rangle = \langle m | \exp(-i\varphi I_y) | m' \rangle . \quad (13.16)$$

Na rys.13.3 są przedstawione zależności amplitud sygnałów echa $E_k(\tau, t)$ ($k = 0, 1/2, 1$ i 2) od kąta $\varphi = \gamma B_1 \tau_2$ w przypadku nieselektywnego wzbudzenia.



Rys.13.3. Zależności amplitud sygnałów echa $E_k(\tau, t)$ ($k = 0, 1/2, 1$ i 2) od kąta $\varphi = \gamma B_1 \tau_2$ w przypadku nieselektywnego wzbudzenia. Pierwszy impuls jest impulsem $\pi/2$

14.2. Echa spinowe Solomona przy selektywnym wzbudzeniu

W przypadku kwadrupolowych jąder warunek nieselektywnego wzbudzenia (13.7) często trudno zrealizować na praktyce i zwykle $\omega_1 = \gamma B_1 \leq a^2$. Na przykład dla jądra ^{27}Al ($\gamma \cong 7 \cdot 10^3 \text{ Hz/G}$) stała kwadrupolowego oddziaływania $a > 10^6 \text{ Hz}$, a zatem dla tego żeby wzbudzenie było nieselektywnym pole radiowe w impulsie musi być $B_1 > 100 \text{ Gauss}$.

W przypadku selektywnego wzbudzenia, w ciągu działania impulsu radiowego musimy uwzględnić oddziaływania kwadropolowe jądra i zapisać Hamiltonian w postaci

$$H = -\gamma B_1 I_x + H_Q, \quad (13.17)$$

gdzie Hamiltonian H_Q określa wzór (13.1).

Można wykazać, że w tym przypadku operator macierzy gęstości po działaniu impulsu radiowego $\rho(0)$ w pierwszym przybliżeniu przyjmuje postać

$$\rho(0) \cong I_x + \frac{a}{\gamma B_1} \rho_2, \quad (13.18)$$

gdzie operator ρ_2 ma niezerowe elementy macierzowe pomiędzy stanami m'' i m' dla których $|m'' - m'| = 2$ i 3 . Zgodnie z danymi, przedstawionymi w Tabeli 13.1 to powoduje, że możliwe jest formowanie sygnałów echa w chwili $t = 3/2\tau$ i $t = 3\tau$. W przypadku nieselektywnego wzbudzenia te sygnały echa są zabronione. Na rys.13.4 widzimy sygnały „dozwolonych” i „zabronionych” ech jąder ^{127}J ($I = 5/2$) w KJ.

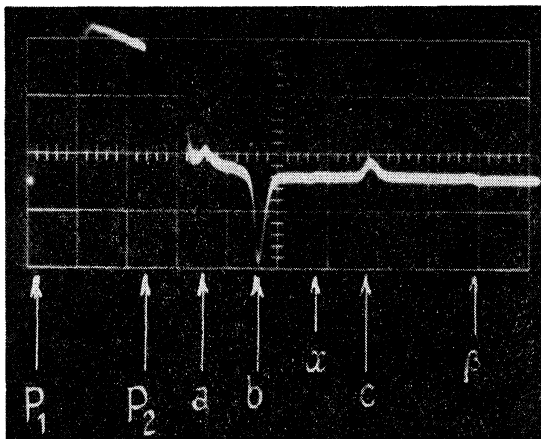


FIG. 2. The five echoes of ^{127}J in a single crystal of potassium iodide. P_1 : 90° pulse; P_2 : 35° pulse; a, b, c : allowed echoes; α, β : forbidden echoes. The total trace is $500 \mu\text{sec}$ long.

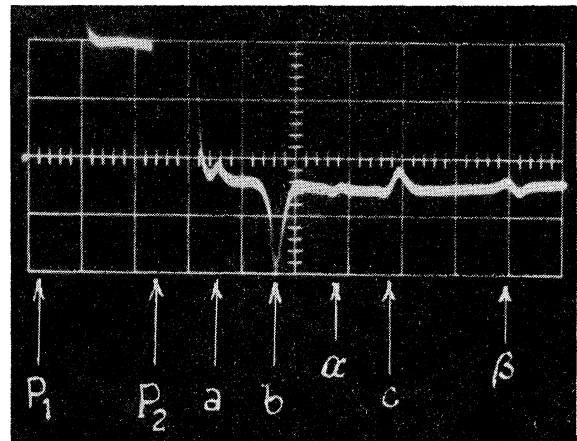
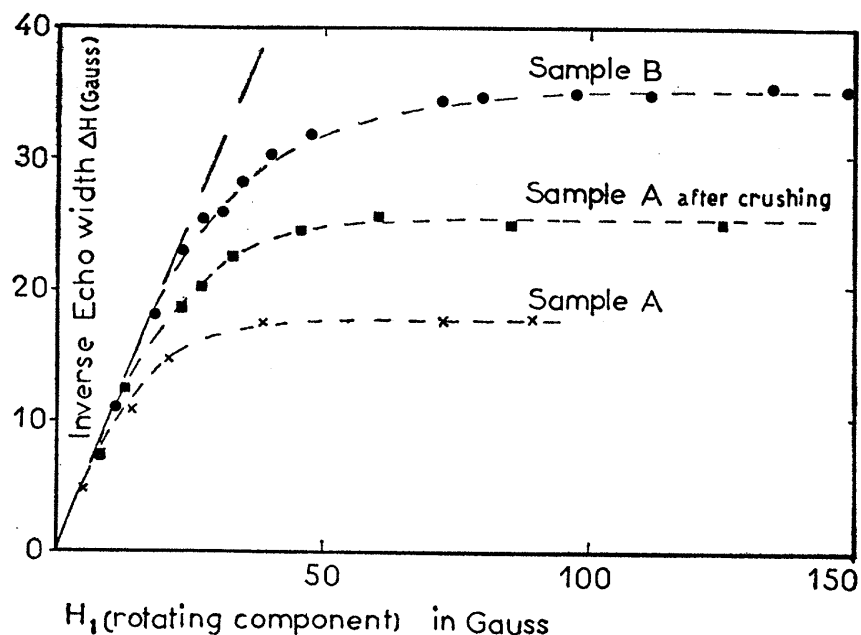


FIG. 3. Effect of the length of the first pulse on the forbidden echoes. We keep the same P_2 as in Fig. 1, and we made P_1 20% longer: the forbidden echoes become several times larger.

Rys.13.4. Echa spinowe jąder ^{127}J ($I = 5/2$) w KJ

Na rys.13.5 są przedstawione zależności odwrotnej szerokości sygnału echa E_1 , który powstaje w chwili $t = \tau$, od amplitudy B_1 pola w impulsie radiowym dla trzech różnych próbek KJ. Ponieważ, jak widać ze wzoru (13.15) kształt sygnału echa E_k jednoznacznie określa przekształcenie Fouriera funkcji $f(a)$, to odwrotna szerokość sygnału echa E_k jest dobrym parametrem do pomiaru wielkości oddziaływania kwadropolowego.



Rys.13.5. Zależności odwrotnej szerokości sygnału echa E_1 , który powstaje w chwili $t = \tau$, od amplitudy B_1 pola w impulsie radiowym dla trzech różnych próbek KJ. Próbkę różnią się stopniem drobnienia krystalitów KJ

Z krzywych przedstawionych na rys.13.5 widać, że przy małych amplitudach impulsu radiowego, odwrotna szerokość sygnału echa E_1 nie zależy od próbki i wprost proporcjonalna do B_1 . Takie zachowanie sygnału echa jest związane z tym, że dopóki γB_1 jest mniejsze niż szerokość rozrzutu częstości $\overline{a^2}^{1/2}$ tylko część spinów $|\gamma B_1| / \overline{a^2}^{1/2}$, dla których rozrzut częstości jest rzędu $|\gamma B_1|$, jest wzbudzana impulsem radiowym i właśnie ta część spinów daje wkład w obserwowany sygnał echa. Natomiast, gdy $|\gamma B_1| \gg \overline{a^2}^{1/2}$ odwrotna szerokość sygnału echa odzwierciedla osłabienie funkcji rozkładu $f(a)$. W tym przypadku (nieselektywnego wzbudzenia) metoda echa spinowego jąder kwadrupolowych często jest stosowana dla badania defektów i naprężeń sieci krystalicznej kryształów układu regularnego.