

## Wykład 14

### ECHA SPINOWE KWADRUPOLOWYCH JĄDER - PRZEDŁUŻENIE

#### 14.1. Nieselektywne wzbudzenie

Rozpatrzmy układ jąder kwadrupolowych, Hamiltonian oddziaływania dowolnie wybranego jądra którego w wirującym układzie współrzędnych ma postać

$$H_{od}^{(0)} = \delta I_z + \omega_Q \left[ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] \equiv \delta I_z + a I_z^2, \quad (14.1)$$

gdzie

$$\omega_Q \equiv a = \frac{3e^2qQ}{8I(2I-1)\hbar} (3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\varphi). \quad (14.2)$$

Wielkość  $\delta = \omega - \omega_0$  określa odchylenie rezonansowej częstości jądra od częstości Larmora  $\omega_0$ , wskutek, na przykład, niejednorodności zewnętrznego pola magnetycznego  $\vec{B}_0$ . Parametr  $e^2qQ/h$  - stała kwadrupolowego oddziaływania i  $\eta$  - parametr asymetrii tensora gradientu elektrycznego pola (GEP) w jego głównym układzie współrzędnych. Kąty  $\theta$  i  $\varphi$  określają orientację wektora stałego pola magnetycznego  $\vec{B}_0$  w tym układzie współrzędnych.

Przypuśćmy, że na układ kwadrupolowych jąder działa dwuimpulsowa sekwencja  $90_x^0 - \tau - 180_x^0 - t$  i natężenie pola radiowego  $\omega_1$  spełnia warunek

$$\omega_1 \gg \|H_{od}^{(0)}\|. \quad (14.3)$$

Przybliżenie silnego pola radiowego (14.3), jak wiemy, nazywane jeszcze przybliżeniem nieselektywnego wzbudzenia układu spinowego polem radiowym. Nazwa ta pochodzi z tego, że silne pole radiowe wzbudza wszystkie stany układu (wzbudzają się wszystkie przejścia spektroskopowe widma NMR). Dla nieselektywnego wzbudzenia układu impulsem radiowym wzbudzenie układu spinowego impulsem możemy opisać operatorem obrotu momentów magnetycznych. Wcześniej mówiliśmy, że niestety dla jąder kwadrupolowych warunek (14.3) nie zawsze może być spełniony doświadczalnie.

Dla nieselektywnego wzbudzenia spinowego układu dwoma impulsami radiowymi sygnał NMR opisuje wzór

$$V(\tau, t) = V_x(\tau, t) + iV_y(\tau, t) =$$

$$= \frac{\text{Tr}(R^{-1}I_+(\tau - t)RI_y(\tau))}{\text{Tr}(I_x^2)}, \quad (14.4)$$

gdzie

$$R = \exp(i\pi I_x), \quad (14.5)$$

i

$$I_+(\tau - t) = e^{-iH_{od}^{(0)}(\tau-t)} I_+ e^{iH_{od}^{(0)}(\tau-t)}. \quad (14.6)$$

Tu czas  $t$  liczymy od początku działania sekwencji impulsów. Stosując własność cykliczności operacji śladu, wzór (14.4) możemy zapisać w postaci

$$V(\tau, t) = \frac{\text{Tr}(I_+(\tau - t)RI_y(\tau)R^{-1})}{\text{Tr}(I_x^2)}. \quad (14.7)$$

Korzystając z tożsamości

$$RI_y(\tau)R^{-1} = \exp[-i(H_{od}^{(0)})_p \tau] \cdot (I_y)_p \cdot \exp[i(H_{od}^{(0)})_p \tau], \quad (14.8)$$

gdzie

$$(H_{od}^{(0)})_p = RH_{od}^{(0)}R^{-1} \quad (14.9)$$

i

$$(I_y)_p = RI_yR^{-1}. \quad (14.10)$$

Biorąc pod uwagę jawną postać operatora  $R$  (14.5), otrzymujemy

$$(H_{od}^{(0)})_p = -\delta I_z + aI_z^2, \quad (14.11)$$

$$(I_y)_p = -I_y. \quad (14.12)$$

Uwzględniając (14.11), (14.12) i (14.8), i zapisując (14.7) w macierzowej postaci znajdziemy

$$V(\tau, t) = -\frac{i}{2\text{Tr}(I_x^2)} \sum_{m=-I+1}^I [I(I+1) - m(m-1)] \cdot \exp(-ia(2m-1)t) \exp(i\delta(t-2\tau)). \quad (14.13)$$

Ze wzoru (14.13) wynika, że dla sekwencji impulsowej  $90_x^0 - \tau - 180_x^0 - t$  za powstawanie sygnału echa w chwili  $t = 2\tau$  odpowiedzialne są oddziaływania momentów magnetycznych jąder z lokalnymi niejednorodnymi polami magnetycznymi, natomiast oddziaływania kwadrupolowe jąder powodują zanikanie i oscylacje amplitudy sygnału echa.

W podobny sposób można rozpatrzyć formowanie sygnałów echa przy działaniu na układ spinowy z oddziaływaniami kwadrupolowymi innymi nioselektywnie wzbudzającymi sekwencjami impulsowymi.

#### 14.2. Selektowne wzbudzenie. Efektywny spin

Przy selektywnym wzbudzeniu układu spinowego, częstość  $\omega$  pola radiowego pokrywa się z częstością jednej z linii widma MRJ, a pole radiowe wzbudza tylko dwa stany  $E_1$  i  $E_2$ , dla których  $E_1 - E_2 = \omega$  ( $E_1 > E_2$ ). Rozpatrzmy selektywne wzbudzenia na przykładzie jądra kwadrupolowego o spinie połówkowym i przypuśćmy, że pole radiowe wzbudza tylko stany odpowiadające przejściu spektroskopowemu  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ . Zgodnie z wynikami § 4.3 skryptu, energetyczne poziomy tych dwóch stanów definiuje wzór (patrz wzór (4.217) w skrypcie)

$$E_{1,2} = - \left\{ \omega_0 + \frac{Q_{xz}^2 + Q_{yz}^2}{\omega_0} \left[ 1 - 2I(I+1) + \frac{1}{2} \right] + \frac{(Q_{xx} - Q_{yy})^2 + 4Q_{xy}^2}{16\omega_0} [1 - 4I(I+1) + 1] \right\} m, \quad (14.14)$$

gdzie liczba kwantowa  $m$  przyjmuje wartości  $\pm 1/2$ .

Wprowadzając efektywny spin  $s$  równy  $1/2$ , dwa wzbudzone poziomy (14.14) możemy rozpatrywać jako własne wartości efektywnego Hamiltonianu

$$H_{ef} = -(\omega_0 + \omega_{ef})s_z, \quad (14.15)$$

gdzie

$$\omega_0 + \omega_{ef} = E_1 - E_2.$$

W wirującym z częstością  $\omega_0 = \gamma B_0$  układzie współrzędnych zewnętrzne pole magnetyczne ( $B_0$ ) „znika” i efektywny Hamiltonian oddziaływania ma postać

$$(H_{ef})_r = -\omega_{ef}s_z. \quad (14.16)$$

Niech teraz na układ spinowy działa pole radiowe o częstości  $\omega_0$ . W wirującym układzie współrzędnych Hamiltonian oddziaływania momentu magnetycznego jądra z polem radiowym ma postać

$$(H_{rf})_r = -\omega_1 I_x. \quad (14.17)$$

Ponieważ przy selektywnym wzbudzeniu pole radiowe wzbudza tylko stany  $|\pm 1/2\rangle$ , będziemy rozpatrywali jedynie macierzowe elementy hamiltonianu (14.17) między stanami  $|\pm 1/2\rangle$

$$\left\langle \pm \frac{1}{2} \left| (H_{rf})_r \right| \mp \frac{1}{2} \right\rangle = -\omega_1 \sqrt{I(I+1) + \frac{1}{4}}. \quad (14.18)$$

Biorąc pod uwagę, że

$$\sqrt{I(I+1) + \frac{1}{4}} = I + \frac{1}{2},$$

a dla spinu  $s = 1/2$

$$\left\langle \pm \frac{1}{2} \left| s_x \right| \mp \frac{1}{2} \right\rangle = 1,$$

wzór (14.18) możemy zapisać przez efektywny spin jako

$$\left\langle \pm \frac{1}{2} \left| (H_{rf})_r \right| \mp \frac{1}{2} \right\rangle = \left\langle \pm \frac{1}{2} \left| -\omega_1 \left( I + \frac{1}{2} \right) s_x \right| \mp \frac{1}{2} \right\rangle. \quad (14.19)$$

Stąd dla efektywnego Hamiltonianu oddziaływania momentu magnetycznego jądra z selektywnym wzbudzającym polem radiowym otrzymujemy wiadomy już nam wzór

$$(H_{rf})_{ef} = -\omega_{1ef} s_x, \quad (14.20)$$

gdzie

$$\omega_{1ef} = \omega_1 \left( I + \frac{1}{2} \right). \quad (14.21)$$

Wprowadzenie pojęcia efektywnego spinu i efektywnych Hamiltonianów (14.15) i (14.20) daje możliwość pominięcia przy rozpatrywaniu ewolucji spinowego układu stanów nie wzbudzonych, co ułatwia pracę przy obliczeniu sygnałów echa w przypadku wzbudzenia selektywnego.

Jako przykład zastosowania pojęcia efektywnego spinu rozpatrzmy sygnał echa, powstający w spinowym układzie jąder kwadrupolowych z spinem połówkowym, po działaniu na przejście  $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$  selektywną dwuimpulsową sekwencją.

Przypuśćmy, że  $\omega_{1ef} \gg \|(H_{ef})_r\|$ , co oznacza, że w chwili działania na układ selektywnym impulsem radiowym możemy pominąć Hamiltonian  $(H_{ef})_r$  w porównaniu z

Hamiltonianem  $(H_{rf})_{ef}$ . Wtedy po działaniu na układ spinowy pierwszym impulsem, operator macierzy gęstości układu ma postać

$$\begin{aligned}\rho_r(0) &\sim \exp(i\omega_{1ef}t_i \cdot s_x) \cdot s_z \cdot \exp(-i\omega_{1ef}t_i \cdot s_x) = \\ &= s_z \cos\alpha + s_y \sin\alpha ,\end{aligned}\quad (14.22)$$

gdzie

$$\alpha = \omega_{1ef}t_i = (\omega_1 t_i) \left( I + \frac{1}{2} \right) \quad (14.23)$$

i  $t_i$  - szerokość impulsu.

Ze wzorów (14.22) i (14.23) widzimy, że w przypadku selektywnego wzbudzenia układu, dla impulsu  $90^\circ$  ( $\alpha = 90^\circ$ ) mamy

$$\omega_1 t_i = \frac{\pi}{2} \left( \frac{1}{I + \frac{1}{2}} \right), \quad (14.24)$$

a więc, na przykład dla jądra o spinie  $I = 3/2$ , selektywnemu impulsowi  $90^\circ$  odpowiada radiowy impuls, dla którego

$$\omega_1 t_i = \frac{\pi}{4} .$$

Po działaniu na układ selektywnym impulsem  $90^\circ$ , ewolucję operatora macierzy gęstości w chwili  $\tau$  opisuje wzór

$$\hat{\rho}_r(\tau) \sim \exp[-i(H_{ef})_r \tau] \cdot s_y \cdot \exp[i(H_{ef})_r \tau] . \quad (14.25)$$

Niech w chwili  $t = \tau$  na układ spinowy działa selektywny impuls  $180^\circ$ , tj. impuls, dla którego

$$\omega_{1ef}t_i = (\omega_1 t_i) \left( I + \frac{1}{2} \right) = \pi . \quad (14.26)$$

Po działaniu na układ drugim impulsem radiowym operator macierzy gęstości w chwili  $t > \tau$  ma postać

$$\rho_r(\tau, t) \sim - \exp[i\omega_{ef}(t - 2\tau)s_z] \cdot s_y \cdot \exp[-i\omega_{ef}(t - 2\tau)s_z] . \quad (14.27)$$

Ze wzoru (14.27) wynika, że rejestrowany w chwili  $t$  sygnał MRJ będzie równy

$$\begin{aligned}
F(\tau, t) &= \frac{\text{Tr}\{\rho_r(\tau, t)S_+\}}{\text{Tr}(S_x^2)} = \\
&= \sin[\omega_{ef}(t - 2\tau)] + i \cos[\omega_{ef}(t - 2\tau)] , \tag{14.28}
\end{aligned}$$

a więc w odróżnieniu od przypadku nieselektywnego wzbudzenia układu jąder kwadrupolowych (patrz (14.13)), przy selektywnym wzbudzaniu przejścia  $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$  za formowanie sygnału echa w chwili  $t = 2\tau$  odpowiedzialne są oddziaływania kwadrupolowe.

Można udowodnić, że przy selektywnym wzbudzeniu przejścia ( $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ ) kwadrupolowego jądra efektywne hamiltoniany oddziaływania z niejednorodnym polem elektrycznym i radiowym polem są

$$(H_{ef})_r = 3Q_{zz} \cdot S_z , \tag{14.29}$$

$$(H_{rf})_{ef} = -\omega_{1ef} \cdot S_x , \tag{14.30}$$

$$\omega_{1ef} = \omega_1 \sqrt{\left(I + \frac{3}{2}\right)\left(I - \frac{1}{2}\right)} . \tag{14.31}$$

### 14.3. Rozdzielenie niejednorodnego i jednorodnego wkładu w szerokość linii MRJ

Rozważmy zastosowanie sygnału echa spinowego do rozdzielenia niejednorodnego i jednorodnego poszerzenia widma NMR kwadrupolowych jąder. Ta metoda jest przykładem zastosowania dwuwymiarowej spektroskopii NMR.

Szerokość linii MRJ może być uwarunkowana różnymi przyczynami. Z warunku rezonansu  $\omega_0 = \gamma B_0$  wynika, że jeżeli wartość magnetycznego pola  $\vec{B}_0$  będzie różna w różnych miejscach próbki wskutek, na przykład, niejednorodności pola magnesu, to rozrzut częstości Larmora wywołuje poszerzenia linii NMR. W przypadku jąder kwadrupolowych poszerzenia linii może wystąpić z powodu istnienia w kryształach defektów, które doprowadzą do rozrzutu głównych osi i składowych tensora oddziaływania kwadrupolowego jądra. W obu przypadkach szerokość linii NMR jest uwarunkowana rozrzutem częstości rezonansowych poszczególnych jąder i w żaden sposób nie jest związana z oddziaływaniami między jądrami. Poszerzenie linii NMR związane z rozrzutem częstości rezonansowych jąder nazywane jest niejednorodnym poszerzeniem. Niejednorodne poszerzenie odgrywa ważną rolę w szkłopodobnych i amorficznych ciałach stałych, w różnych stopach metali, w magnetycznie uporządkowanych substancjach itp. Niejednorodne poszerzenie linii NMR takich ciał stałych jest zwykle znacznie większe niż jednorodny wkład w szerokość linii, związany z

oddziaływaniami między momentami magnetycznymi jąder (na przykład, z oddziaływaniami dipolowymi między momentami magnetycznymi jąder). W zwykłej jednowymiarowej spektroskopii NMR doświadczalnie obserwowana szerokość linii zawiera zarówno jednorodne, jak i niejednorodne poszerzenie. Dwuwymiarowa spektroskopia NMR pozwala rozdzielić te dwa wkłady w szerokość linii NMR.

Rozpatrzmy formowanie sygnału echa Hahna w spinowych układach, Hamiltonian których wynosi

$$H_{od}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \delta_i I_{iz} + H_d^{(0)} . \quad (14.32)$$

We wzorze (14.32) pierwszy wyraz opisuje oddziaływanie poszczególnych jąder z lokalnymi polami magnetycznymi (niejednorodne oddziaływania), a  $H_d^{(0)}$  opisuje oddziaływania między momentami magnetycznymi jąder (jednorodne oddziaływania). Załóżmy dla uproszczenia, że

$$\left[ \sum_{i=1}^N \delta_i I_{iz}, H_d^{(0)} \right] = 0 . \quad (14.33)$$

Warunek (14.33) oznacza, że będziemy rozpatrywali przypadek, kiedy niejednorodne poszerzenie linii MRJ jest znacznie mniejsze niż jednorodne poszerzenie spowodowane Hamiltonianem  $H_d^{(0)}$ .

Zauważmy, że dla hamiltonianu oddziaływania dipolowego warunek (14.33) może być spełniony, jeżeli w hamiltonianie oddziaływania dipolowego odrzucimy wyrazy  $(\hat{I}_{i+} \hat{I}_{j-} + \hat{I}_{i-} \hat{I}_{j+})$ , tj. odrzucimy człony flip-flop (patrz § 4.2.1 w skrypcie).

Postępując dokładnie tak samo, jak w § 6.1.3 skryptu, znajdziemy

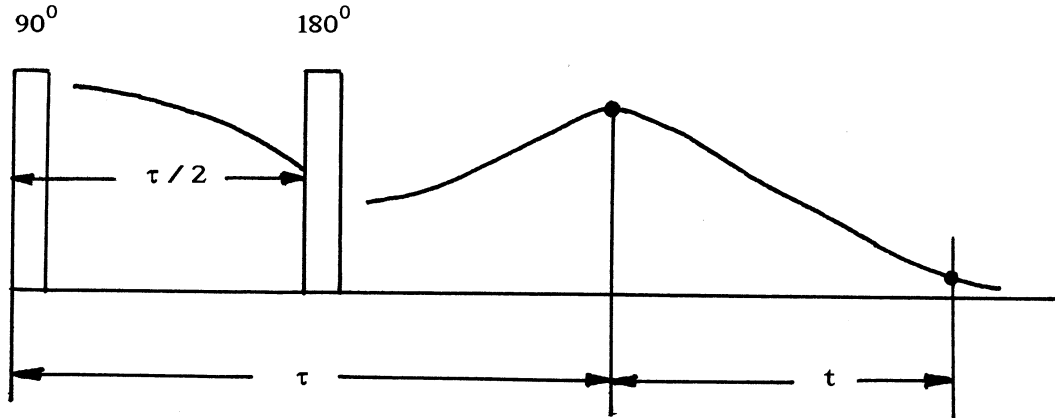
$$\hat{I}_y \left( \frac{\tau}{2} \right) = -\frac{i}{2} \exp \left( -i \hat{H}_d^{(0)} \frac{\tau}{2} \right) \cdot \left[ \sum_{j=1}^N \hat{I}_{j+} \exp \left( -i \delta_j \frac{\tau}{2} \right) - \hat{I}_{j-} \exp \left( i \delta_j \frac{\tau}{2} \right) \right] \cdot \exp \left( i \hat{H}_d^{(0)} \frac{\tau}{2} \right) , \quad (14.34)$$

$$\hat{R}^{-1} \hat{I}_y \left( -t - \frac{\tau}{2} \right) \hat{R} = -\exp \left( i \hat{H}_d^{(0)} \left( t + \frac{\tau}{2} \right) \right) \cdot \left[ \sum_{j=1}^N \hat{I}_{j-} \exp \left( i \delta_j \left( t + \frac{\tau}{2} \right) \right) \right] \cdot \exp \left( -i \hat{H}_d^{(0)} \left( t + \frac{\tau}{2} \right) \right) . \quad (14.35)$$

We wzorze (14.35) założyliśmy, że

$$\hat{R}^{-1} \hat{H}_d^{(0)} \hat{R} = \hat{H}_d^{(0)} . \quad (14.36)$$

Zauważmy, że we wzorach (14.34) i (14.35) odległość między impulsami wynosi  $\tau/2$  (a nie  $\tau$ ) i czas  $t$  mierzymy od chwili, gdy powstaje maksimum sygnału echa (a nie od początku działania pierwszego impulsu) (rys.14.1).



Rys.14.1. Schemat eksperymentu dla rozdzielania jednorodnego i niejednorodnego wkładów w szerokość linii MRJ

Biorąc pod uwagę wzory (14.34) i (14.35) dla sygnału NMR otrzymujemy

$$F(\tau, t) = \frac{i}{2} \frac{\text{Tr} \left[ I_- e^{-iH_{od}^{(0)}t} \left( e^{iH_d^{(0)\tau} I_+ e^{-iH_d^{(0)\tau}} \right) e^{iH_{od}^{(0)}t} \right]}{\text{Tr}(I_x^2)} \quad (14.37)$$

Ze wzoru (14.37) wynika, że przy  $t = 0$ , funkcja  $F(\tau, 0)$

$$F(\tau, 0) = \frac{i}{2} \frac{\text{Tr} \left[ I_- \left( e^{iH_d^{(0)\tau} I_+ e^{-iH_d^{(0)\tau}} \right) \right]}{\text{Tr}(I_x^2)} \quad (14.38)$$

opisuje zanik sygnału precesji swobodnej spowodowany tylko jednorodnymi oddziaływaniami, tj. oddziaływaniami między jądrami. Natomiast funkcja  $F(0, t)$

$$F(0, t) = \frac{i}{2} \frac{\text{Tr} \left[ I_- e^{-iH_{od}^{(0)}t} I_+ e^{iH_{od}^{(0)}t} \right]}{\text{Tr}(I_x^2)} \quad (14.39)$$

opisuje zanik sygnału precesji swobodnej wskutek oddziaływań jednorodnych i niejednorodnych.

Po transformacji Fouriera funkcji  $F(\tau, 0)$

$$F(\omega_1) = \int_0^{\infty} F(\tau, 0) e^{-i\omega_1 \tau} d\tau \quad (14.40)$$



otrzymujemy widmo NMR, szerokość którego, jak widać, z (14.38), określają tylko oddziaływania między jądrami, czyli oddziaływania jednorodne.

Po transformacji Fouriera funkcji  $F(0,t)$

$$F(\omega_2) = \int_0^{\infty} F(0,t) e^{-i\omega_2 t} dt \quad (14.41)$$

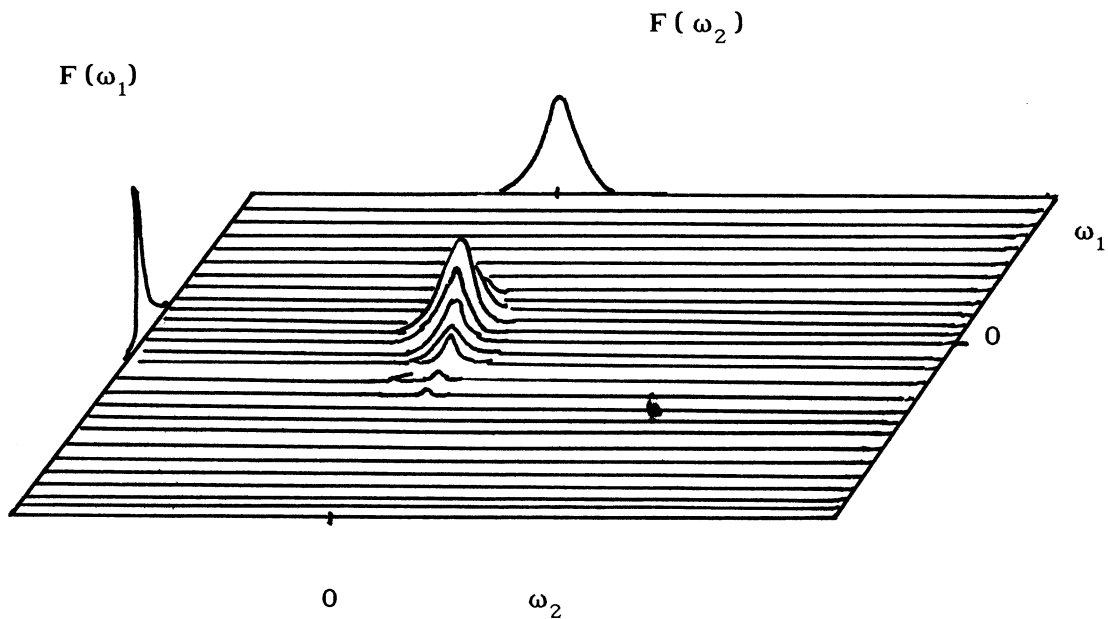
otrzymujemy widmo MRJ, które obserwuje się w zwykłej (jednowymiarowej) spektroskopii MRJ metodą fali ciągłej.

Funkcje  $F(\omega_1)$  i  $F(\omega_2)$  łatwo obliczyć z dwuwymiarowego widma  $F(\omega_1, \omega_2)$ .

Istotnie

$$F(\omega_1) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega_1, \omega_2) d\omega_2 = \int_0^{\infty} F(\tau, 0) e^{-i\omega_1 \tau} d\tau, \quad (14.42)$$

$$F(\omega_2) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega_1, \omega_2) d\omega_1 = \int_0^{\infty} F(0, t) e^{-i\omega_2 t} dt. \quad (14.43)$$



Rys.14.2. Rozdzielenie jednorodnego i niejednorodnego wkładów w szerokość linii w dwuwymiarowym widmie MRJ

A więc funkcje  $F(\omega_1)$  i  $F(\omega_2)$  są po prostu rzutami dwuwymiarowego widma MRJ  $F(\omega_1, \omega_2)$  odpowiednio na oś  $\omega_1$  i na oś  $\omega_2$  (rys.14.2).