

Wykład 9

9.1. Okresowe Hamiltoniany i okresowe sekwencje impulsów radiowych

Rozważmy układ spinowy z Hamiltonianem

$$H(t) = H_1(t) + H_{wew}, \quad (9.1)$$

gdzie zależny jawnie od czasu Hamiltonian $H_1(t)$ opisuje zaburzenie układu spinów, wskutek działania sekwencji impulsów (na przykład oddziaływanie z polem radiowym), a H_{wew} - Hamiltonian oddziaływania jąder (oddziaływanie „wewnętrzne” jąder).

Wprowadźmy macierz gęstości $\tilde{\rho}(t)$, która jest związana z macierzą gęstości $\rho(t)$, opisywanej równaniem Liouville’a

$$\frac{d\rho}{dt} = -i[H(t), \rho(t)], \quad (9.2)$$

wzorem

$$\rho(t) = U_1(t)\tilde{\rho}(t)U_1^{-1}(t), \quad (9.3)$$

gdzie

$$U_1(t) = T \left\{ \exp \left(-i \int_0^t dt' H_1(t') \right) \right\} \quad (9.4)$$

i T - operator Dysona.

Ze wzoru (9.3) mamy

$$\tilde{\rho}(t) = U_1^{-1}(t)\rho(t)U_1(t). \quad (9.5)$$

Różniczkując (9.5) względem czasu znajdujemy

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = \frac{dU_1^{-1}}{dt}\rho(t)U_1 + U_1^{-1}\rho(t)\frac{dU_1}{dt} + U_1^{-1}\frac{d\rho}{dt}U_1, \quad (9.6)$$

Ponieważ

$$\frac{dU_1^{-1}}{dt}\rho(t)U_1 + U_1^{-1}\rho(t)\frac{dU_1}{dt} = iH_1(t)\tilde{\rho}(t) - i\tilde{\rho}(t)H_1(t) = i[H_1(t), \tilde{\rho}(t)],$$

ze wzoru (9.6), biorąc pod uwagę (9.2) i (9.4) mamy

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = i[H_1(t), \tilde{\rho}(t)] - iU_1^{-1}[H_1(t), \rho(t)]U_1 - iU_1^{-1}[H_{wew}, \rho(t)]U_1 =$$

$$= -i[\tilde{H}_{wew}(t), \tilde{\rho}(t)] , \quad (9.7)$$

gdzie

$$\tilde{H}_{wew}(t) = U_1^{-1}(t)H_{wew}(t)U_1(t) . \quad (9.8)$$

Formalne rozwiązanie równania (9.7) ma postać

$$\tilde{\rho}(t) = U_{wew}(t)\tilde{\rho}(0)U_{wew}^{-1}(t) , \quad (9.9)$$

gdzie

$$U_{wew}(t) = T \left\{ \exp \left(-i \int_0^t dt' \tilde{H}_{wew}(t') \right) \right\} . \quad (9.10)$$

Uwzględniając (9.3) i (9.9) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \rho(t) &= U_1(t)\tilde{\rho}(t)U_1^{-1}(t) = U_1(t)U_{wew}(t)\tilde{\rho}(0)U_{wew}^{-1}(t)U_1^{-1}(t) = \\ &= U(t)\rho(0)U^{-1}(t) , \end{aligned} \quad (9.11)$$

gdzie

$$U(t) = U_1(t)U_{wew}(t) . \quad (9.12)$$

W impulsowej spektroskopii NMR często stosują powtarzające się (okresowe) sekwencji impulsów. Oznaczmy Hamiltonian oddziaływania spinów jądrowych z zewnętrznymi polami radiowymi przez $H_1(t)$. Oddziaływanie $H_1(t)$ nazywa się okresowym, jeżeli

$$H_1(t + t_h) = H_1(t) . \quad (9.13)$$

Zaburzenie opisywane Hamiltonianem $H_1(t)$ nazywa się okresowym jeżeli operator ewolucji $U_1(t)$ też jest operatorem okresowym

$$U_1(t) = U_1(t + t_c) . \quad (9.14)$$

W ogólnym przypadku $t_c = nt_h$, gdzie $n = 1, 2, \dots$.

Ponieważ $U_1(0) = 1$ ze wzoru (9.14) znajdujemy

$$U_1(t_c) = U_1(0) = 1, \dots, U_1(Nt_c) = 1, \quad N = 1, 2, \dots . \quad (9.15)$$

Czyli

$$U_1(Nt_c) = T \left\{ \exp \left(- i \int_0^{Nt_c} dt' H_1(t') \right) \right\} = 1 . \quad (9.16)$$

Okresowość propagatora $U_1(t)$ (9.14) powoduje, że Hamiltonian $\tilde{H}_{wew}(t)$ też będzie operatorem okresowym

$$\tilde{H}_{wew}(t + Nt_c) = \tilde{H}_{wew}(t) . \quad (9.17)$$

Istotnie, zgodnie ze wzorem (9.14)

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{wew}(t + Nt_c) &= U_1^{-1}(t + Nt_c) H_{wew} U_1(t + Nt_c) = \\ &= U_1^{-1}(t) H_{wew} U_1(t) = \tilde{H}_{wew}(t) . \end{aligned} \quad (9.18)$$

Skutkiem okresowości \tilde{H}_{wew} (9.18) jest

$$\begin{aligned} U_{wew}(Nt_c) &= T \exp \left[- i \int_0^{Nt_c} \tilde{H}_{wew}(t') dt' \right] = \\ &= T \exp \left[- Ni \int_0^{t_c} \tilde{H}_{wew}(Nt') dt' \right] = \left\{ T \left[- i \int_0^{t_c} \tilde{H}_{wew}(t') dt' \right] \right\}^N = [U_{wew}(t_c)]^N . \end{aligned} \quad (9.19)$$

Ze wzoru (9.19) wynika, że dla tego żeby opisać stan układu w dowolnej chwili całkowitej t_c wystarczy wiedzieć ewolucję układu w ciągu jednego okresu.

9.2. Rozwinięcie Magnusa i teoria średniego Hamiltonianu

Rozwinięcie Magnusa w odróżnieniu od rozwinięcia Dysona

$$U(t) \equiv T \left\{ \exp \left(- i \int_0^t dt' H(t') \right) \right\} , \quad (9.20)$$

przedstawia propagator $U_{wew}(t)$ w postaci jednej eksponenty

$$U_{wew}(t_c) \equiv T \left\{ \exp \left(- i \int_0^{t_c} dt' \tilde{H}_{wew}(t') \right) \right\} = \exp(-iFt_c) , \quad (9.21)$$

gdzie

$$F = \bar{H} + \bar{H}^{(1)} + \bar{H}^{(2)} + \dots , \quad (9.22)$$

i

$$\bar{H} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} \tilde{H}_{wew}(t_1) dt_1, \quad (9.23)$$

$$\bar{H}^{(1)} = -\frac{i}{2t_c} \int_0^{t_c} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 [\tilde{H}_{wew}(t_2), \tilde{H}_{wew}(t_1)], \quad (9.24)$$

$$\bar{H}^{(2)} = -\frac{1}{6t_c} \int_0^{t_c} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \{ [\tilde{H}_{wew}(t_3), [\tilde{H}_{wew}(t_2), \tilde{H}_{wew}(t_1)]] + [\tilde{H}_{wew}(t_1), [\tilde{H}_{wew}(t_2), \tilde{H}_{wew}(t_3)]] \}, \quad (9.25)$$

Jeżeli operatory $\tilde{H}_{wew}(t)$ komutują między sobą dla wszystkich chwil, to zgodnie z (9.22) – (9.25)

$$F = \bar{H}. \quad (9.26)$$

Operator \bar{H} nazywa się średnim Hamiltonianem.

9.3. Sekwencja Carra-Purcella

Sekwencja Carra-Purcella zawiera dwa 180° impulsy o częstotliwości Larmora (rys. 9.1). Okres sekwencji wynosi 4τ .

$$P_\alpha^{90} \underbrace{-\tau - P_y^{180} - \tau - \tau - P_y^{180} - \tau - \tau - P_y^{180} - \tau - \dots}_{\text{цикл}}$$

Rys.9.1. Sekwencja Carra-Purcella

Ta sekwencja była zaproponowana na początku dla wyeliminowania w Hamiltonianie członu, opisującego oddziaływanie momentów magnetycznych jąder z niejednorodnym polem magnetycznym

$$H_{niejed} = -\gamma \sum_i \Delta B_0^i I_{zi} = -\sum_i \Delta \omega_i I_{zi}. \quad (9.27)$$

Rozważmy działanie sekwencji Carra-Purcella na przykładzie układu spinowego z Hamiltonianem

$$H_{od}^{(0)} = H_{niejed} + H_{wew}, \quad (9.28)$$

gdzie H_{wew} - Hamiltonian oddziaływania jąder typu oddziaływania homojądrowego dipol-dipolowego albo kwadrupolowego.

Sekwencja Carra-Purcella (rys.9.1 i 9.2) zawiera tylko impulsy 180° , które obracają spiny jąder o 180° i nie zmienia Hamiltonianu H_{wev}

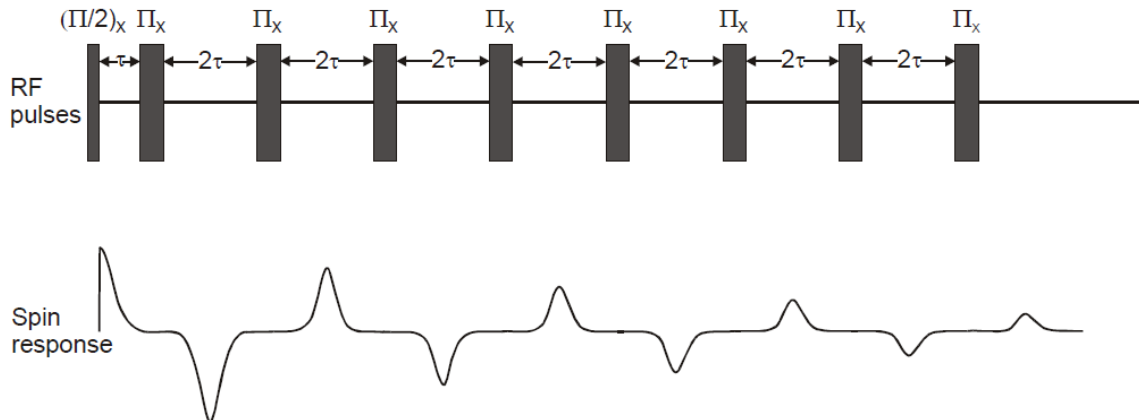
$$\exp(-i\pi I_{x,y})H_{wev}\exp(i\pi I_{x,y}) = H_{wev} . \quad (9.29)$$

Załóżmy, że w początkowej chwili, przed działaniem sekwencji impulsowej Carra-Purcella, układ spinowy znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej i macierz gęstości

$$\rho_{pocz} \sim I_z . \quad (9.30)$$

Przypuśćmy teraz, że pierwszy radiowy impuls $P_a^{90^\circ}$ jest impulsem 90° , pole radiowe \vec{B}_1 którego jest skierowane wzdłuż osi Ox wirującego z częstotścią Larmora układu współrzędnych (rys.9.2). Po działaniu na układ spinowy pierwszym impulsem 90°_x macierz gęstości przyjmuje postać

$$\rho(0) \sim \exp\left(-i\frac{\pi}{2}I_x\right)I_z\exp\left(i\frac{\pi}{2}I_x\right) = -I_y . \quad (9.31)$$



Rys.9.2

Następną ewolucję operatora macierzy gęstości w wirującym układzie współrzędnych opisuje równanie Liouville'a, rozwiązaniem którego jest

$$\rho(\tau) \sim -\exp(-iH_{od}^{(0)}\tau)I_y\exp(iH_{od}^{(0)}\tau) . \quad (9.32)$$

Po działaniu na układ spinowy drugim impulsem 180°_x operator macierzy gęstości w chwili t (rys.9.2) ma postać

$$\begin{aligned} \rho(t) &\sim \exp(-iH_{od}^{(0)}(t-\tau)) \exp(-i\pi I_x) \rho(\tau) \exp(i\pi I_x) \exp(iH_{od}^{(0)}(t-\tau)) = \\ &= -\exp(-iH_{od}^{(0)}(t-\tau)) R_1^{-1} \exp(-iH_{od}^{(0)}\tau) I_y \exp(iH_{od}^{(0)}\tau) R_1 \exp(iH_{od}^{(0)}(t-\tau)) , \end{aligned} \quad (9.33)$$

gdzie

$$R_1 = \exp(i\pi I_x) .$$

Ponieważ

$$R_1^{-1} R_1 \equiv \exp(-i\pi I_x) \exp(i\pi I_x) = 1 , \quad (9.34)$$

przepiszmy wzór (9.33) w postaci

$$\begin{aligned} \rho(t) &\sim -\exp(-iH_{od}^{(0)}(t-\tau)) \exp(-i\tilde{H}_{od}^{(0)}\tau) \exp(-i\pi I_x) I_y \exp(i\pi I_x) \exp(i\tilde{H}_{od}^{(0)}\tau) \exp(iH_{od}^{(0)}(t-\tau)) = \\ &= -\exp(-iH_{od}^{(0)}(t-\tau)) \exp(-i\tilde{H}_{od}^{(0)}\tau) I_y \exp(i\tilde{H}_{od}^{(0)}\tau) \exp(iH_{od}^{(0)}(t-\tau)) . \end{aligned} \quad (9.35)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{od}^{(0)} &= \exp(-i\pi I_x) [H_{niejed} + H_{wew}] \exp(i\pi I_x) = \\ &= + \sum_i \Delta \omega_i I_{zi} + H_{wew} . \end{aligned} \quad (9.36)$$

Korzystając z rozwinięcia Magnusa znajdujemy

$$\bar{H} = \frac{1}{t} \int_0^t H_{od}^{(0)}(t_1) dt_1 = \frac{t-2\tau}{t} \sum_i \Delta \omega_i I_{zi} + H_{wew} . \quad (9.37)$$

Ze wzoru (9.37) wynika, że gdy $t = 2\tau$ oddziaływanie $H_{niejedn}$ znika. Doświadczalnie to obserwujemy jako sygnał echa (echa Hahna) (rys.9.2). Znak (-) w (9.35) określa fazę sygnału.

Zgodnie z (9.35) przed działaniem na układ trzeciego impulsu 180_x^0 operator macierzy gęstości w chwili 3τ (rys.9.2) ma postać

$$\rho(3\tau) \sim -\exp(-2iH_{od}^{(0)}\tau) \exp(-i\tilde{H}_{od}^{(0)}\tau) I_y \exp(i\tilde{H}_{od}^{(0)}\tau) \exp(2iH_{od}^{(0)}\tau) . \quad (9.38)$$

Po działaniu na układ spinowy trzecim impulsem radiowym 180_x^0 operator macierzy gęstości w chwili 4τ przyjmuje postać

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t_c \equiv 4\tau) &\sim -\exp(-iH_{od}^{(0)}\tau) R_1^{-1} \rho(3\tau) R_1 \exp(iH_{od}^{(0)}\tau) = \\ &\sim -\exp(-iH_{od}^{(0)}\tau) R_1^{-1} \exp(-2iH_{od}^{(0)}\tau) \exp(-i\tilde{H}_{od}^{(0)}\tau) I_y \exp(i\tilde{H}_{od}^{(0)}\tau) \exp(2iH_{od}^{(0)}\tau) R_1 \exp(iH_{od}^{(0)}\tau) . \end{aligned}$$

(9.39)

Znów wykorzystując (9.34) ze wzoru (9.39) mamy

$$\rho(t_c) \sim + \exp(-iH_{od}^{(0)}\tau) \exp(-2i\tilde{H}_{od}^{(0)}\tau) \exp(-i\tilde{\tilde{H}}_{od}^{(0)}\tau) I_y \exp(i\tilde{\tilde{H}}_{od}^{(0)}\tau) \exp(2i\tilde{H}_{od}^{(0)}\tau) \exp(iH_{od}^{(0)}\tau) ,$$

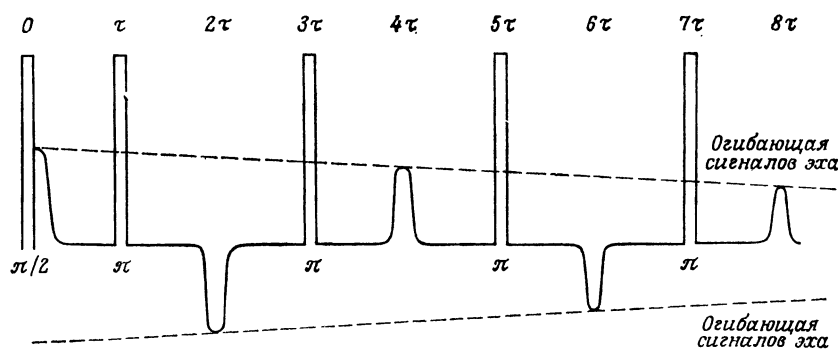
gdzie

$$\begin{aligned} \tilde{\tilde{H}}_{od}^{(0)} &= \exp(-i\pi I_x) [\tilde{H}_{niejed} + H_{wew}] \exp(i\pi I_x) = \\ &= -\sum_i \Delta \omega_i I_{zi} + H_{wew} \equiv H_{od}^{(0)} . \end{aligned} \quad (9.40)$$

Korzystając z rozwinięcia Magnusa znajdujemy

$$\bar{H} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} H_{od}^{(0)}(t_1) dt_1 = \frac{t_c - 4\tau}{t_c} \sum_i \Delta \omega_i I_{zi} + H_{wew} . \quad (9.41)$$

Ponieważ $t_c = 4\tau$ ze wzoru (9.41) widzimy, że w chwili t_c znów powstaje sygnał echa (rys. 9.2), faza którego jest przesunięta o 180° , względem fazy sygnału echa w chwili 2τ . A zatem znak + we wzorze (9.39) odpowiada formowaniu sygnału echa wzdłuż osi $+Y$, a znak (-) we wzorze (9.35) – formowaniu sygnału echa wzdłuż osi $-Y$ wirującego układu odniesienia (rys. 9.3).



Rys.9.3. Krzywe przerwane – obwiednie sygnałów ech spinowych

Praktyczne zalety wykorzystywania sekwencji Carra-Purcella są związane z tym, że pomiary obwiedni sygnałów ech spinowych (rys.9.3) w sekwencji Carra-Purcella pozwala zmierzyć w jednym eksperymencie całą krzywą zaniku amplitudy sygnału echa.

9.4. Uśrednienie oddziaływań jąder wskutek rotacji próbki

Rozważmy uśrednienie dipolowych oddziaływań jąder w MAS spektroskopii wielospinowych układów korzystając z rozwinięcia Magnusa.

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).

Rozpatrzmy efekt wyeliminowania oddziaływań dipolowych wskutek rotacji próbki i zapiszmy hamiltonian oddziaływania dipolowego jąder (patrz wzór (4.119) w skrypcie) w postaci

$$\hat{H}_d^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{k,l=x,y,z} \left[\sum_{i>j} D_{kl}^{ij} (2\hat{I}_{iz}\hat{I}_{jz} - \hat{I}_{ix}\hat{I}_{jx} - \hat{I}_{iy}\hat{I}_{jy}) \right] \cdot b_k b_l. \quad (9.42)$$

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}

$$\begin{aligned} D_{zz}^{ij} &= \frac{\mu_0}{8\pi^2} \gamma^2 h R_{ij}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) , \\ D_{xx}^{ij} &= \frac{\mu_0}{8\pi^2} \gamma^2 h R_{ij}^{-3} \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1) - \frac{3}{2} \sin^2 \theta_{ij} \cos(2\omega_r t + 2\varphi_{ij}) \right] , \\ D_{yy}^{ij} &= \frac{\mu_0}{8\pi^2} \gamma^2 h R_{ij}^{-3} \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1) + \frac{3}{2} \sin^2 \theta_{ij} \cos(2\omega_r t + 2\varphi_{ij}) \right] , \\ D_{xy}^{ij} &= -\frac{3}{2} \frac{\mu_0}{8\pi^2} \gamma^2 h R_{ij}^{-3} \sin^2 \theta_{ij} \sin(2\omega_r t + 2\varphi_{ij}) , \\ D_{xz}^{ij} &= -\frac{3}{2} \frac{\mu_0}{8\pi^2} \gamma^2 h R_{ij}^{-3} \sin 2\theta_{ij} \cos(2\omega_r t + 2\varphi_{ij}) , \\ D_{yz}^{ij} &= -\frac{3}{2} \frac{\mu_0}{8\pi^2} \gamma^2 h R_{ij}^{-3} \sin 2\theta_{ij} \sin(2\omega_r t + 2\varphi_{ij}) . \end{aligned} \quad (9.43)$$

We wzorach (9.43) 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.

Z teorii średniego Hamiltonianu wynika, że jeżeli częstość rotacji próbki jest większa niż $\sqrt{M_2}$ (M_2 - drugi moment widma MRJ), to w bardzo dobrym przybliżeniu oddziaływania dipolowe jąder opisują uśrednione w czasie tensory oddziaływań dipolowych

$$\langle D_{kl}^{ij} \rangle = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} D_{kl}^{ij}(t) dt, \quad (9.44)$$

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

Po podstawieniu (9.43) do (9.44) otrzymujemy

$$\langle D_{xx}^{ij} \rangle = \langle D_{yy}^{ij} \rangle = -\frac{1}{2} D_{zz}^{ij}, \quad (9.45)$$

$$\langle D_{xy}^{ij} \rangle = \langle D_{xz}^{ij} \rangle = \langle D_{yz}^{ij} \rangle = 0. \quad (9.46)$$

Uwzględniając (9.45) i (9.46) ze wzoru (9.42) znajdziemy następujący wzór na efektywny, uśredniony (średni) Hamiltonian oddziaływania dipolowego

$$\begin{aligned} \overline{H_d^{(0)}} &= \frac{1}{2} \sum_{i>j} (2I_{iz}I_{jz} - I_{ix}I_{jx} - I_{iy}I_{jy}) \left(D_{zz}^{ij} \cdot b_z^2 - \frac{1}{2} D_{zz}^{ij} \cdot b_x^2 - \frac{1}{2} D_{zz}^{ij} \cdot b_y^2 \right) = \\ &= \frac{1}{4} (3b_z^2 - 1) \sum_{i>j} D_{zz}^{ij} (2I_{iz}I_{jz} - I_{ix}I_{jx} - I_{iy}I_{jy}) \end{aligned} \quad (9.47)$$

Podkreślimy, że we wzorze (9.47) 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 (9.47) możemy zapisać w postaci

$$\overline{H_d^{(0)}} = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \gamma - 1) \cdot H_d^{(0)}, \quad (9.48)$$

gdzie

$$H_d^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{i>j} D_{zz}^{ij} (2I_{iz}I_{jz} - I_{ix}I_{jx} - I_{iy}I_{jy}).$$

Ze wzoru (9.48) wynika, że w przypadku gdy

$$3 \cos^2 \gamma - 1 = 0 \quad , \quad (9.49)$$

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 (9.49) otrzymujemy, że kąt γ , przy którym zanikają oddziaływania dipolowe jest równy

$$\gamma = \arccos\left(\sqrt{\frac{1}{3}}\right) = 54^{\circ}44' \quad . \quad (9.50)$$

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).

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 skryptu)

$$H_{pc}^{(0)} = \omega_0 \sum_{i=1}^N \sigma_{zz}^i I_z^i \quad . \quad (9.51)$$

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

$$\sigma_{zz}^i = \sum_{k,l} \sigma_{kl}^i \cdot b_k b_l \quad . \quad (9.52)$$

Ze wzoru (9.52) dla uśrednionej zz -składowej tensora przesunięcia chemicznego otrzymujemy

$$\langle \sigma_{zz}^i \rangle = \frac{3}{2} \sigma^i (1 - \cos^2 \gamma) - \frac{1}{2} (3 \cos^2 \gamma - 1) \cdot \sigma_{z_1 z_1}^i \quad . \quad (9.53)$$

Tu

$$\sigma^i = \frac{1}{3} (\sigma_{xx}^i + \sigma_{yy}^i + \sigma_{zz}^i) \quad (9.54)$$

- 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 (9.53) przy rotacji próbki wokół kąta magicznego (9.50) efektywny, średni Hamiltonian przesunięcia chemicznego ma postać

$$\overline{H_{pc}^{(0)}} = \omega_0 \sum_{i=1}^N \sigma^i \hat{I}_z^i \neq 0 . \quad (9.55)$$

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.