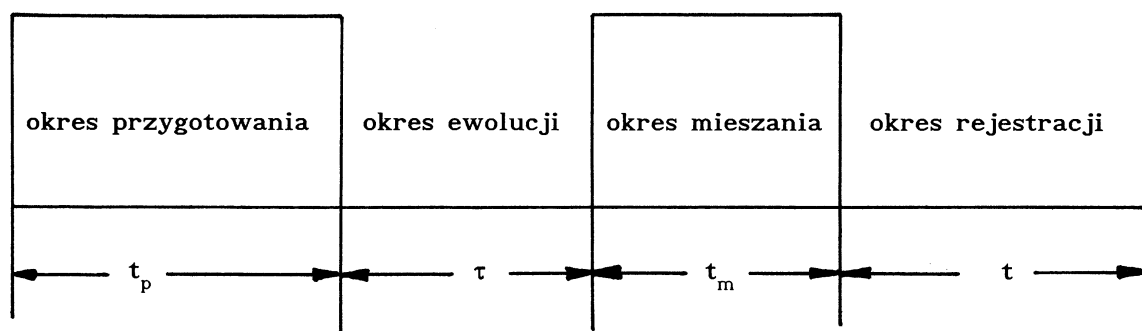


ROZDZIAŁ 7

DWUWYMIAROWA SPEKTROSKOPIA MRJ

7.1. Zasady metody dwuwymiarowej spektroskopii MRJ

We wszystkich eksperymentach dwuwymiarowej spektroskopii MRJ możemy wydzielić cztery okresy: 1) okres przygotowania, 2) okres ewolucji, 3) okres mieszania, 4) okres rejestracji (rys.7.1). Rozważmy po kolei cztery okresy dwuwymiarowego eksperymentu.



Rys.7.1. 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 (patrz § 5.5) albo wskutek rotacji próbki wokół kąta magicznego (patrz § 5.1.3). 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 w ostatnim rozdziale skryptu).

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 częstości $F(\omega_1, \omega_2)$

$$F(\omega_1, \omega_2) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} F(\tau, t) \exp[-i(\omega_1 \tau + \omega_2 t)] d\tau dt . \quad (7.1)$$

Funkcję $F(\omega_1, \omega_2)$ będziemy nazywali 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 [7.1 – 7.4]:

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.

(patrz np. [7.1 – 7.4]). W niniejszym skrypcie będziemy rozpatrywali tylko trzy pierwsze grupy eksperymentów dwuwymiarowej spektroskopii MRJ.

Ćwiczenia do § 7.1

1. Dwuimpulsowe eksperymenty, które rozpatrywaliśmy w rozdziale 6, są przykładami eksperymentów dwuwymiarowej spektroskopii MRJ. Oznaczyć okresy przygotowania, ewolucji, mieszania i rejestracji w tych dwuimpulsowych eksperymentach.

2. Sekwencja impulsów $90_x^0 - \tau - 90_y^0 - t$ powoduje powstanie sygnału echa w układach spinowych z oddziaływaniami dipolowymi. Dla izolowanego układu dwuspinowego sygnał echa ma postać

$$F(\tau, t) = \cos \frac{\Delta \omega}{4} (t - \tau) ,$$

gdzie $\Delta \omega$ jest „rozszerzeniem” Pake’a (4.126).

Stosując dwuwymiarową transformację Fouriera (7.1) do (7.2), obliczyć i narysować dwuwymiarowe widmo MRJ.

7.2. Rozdzielenie niejednorodnego i jednorodnego wkładu w szerokość linii MRJ

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 MRJ. 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 MRJ jest uwarunkowana rozrzutem częstości rezonansowych poszczególnych jąder i w żaden sposób nie jest związana z oddziaływaniami między jądrami. Poszerzenie linii MRJ związane z rozrzutem częstości rezonansowych jąder nazywane jest niejednorodnym poszerzeniem [7.1]. Niejednorodne poszerzenie odgrywa ważną rolę w szkłopodobnych ciałach stałych, w różnych stopach metali, w magnetycznie uporządkowanych substancjach itp. Niejednorodne poszerzenie linii MRJ 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 MRJ doświadczalnie obserwowana szerokość linii zawiera zarówno jednorodne, jak i niejednorodne poszerzenie. Dwuwymiarowa spektroskopia MRJ pozwala rozdzielić te dwa wkłady w szerokość linii MRJ. Rozdzielenie niejednorodnego i jednorodnego wkładów w szerokość linii MRJ łatwo osiągnąć stosując właściwości echa Hahna (patrz § 6.1.2), a mianowicie właściwość niezależności amplitudy echa Hahna od rozrzutu rezonansowych częstości jąder (patrz wzory (6.28) i (6.36)).

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

$$\hat{H}_{od}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \delta_i \hat{I}_{iz} + \hat{H}_d^{(0)} . \quad (7.3)$$

We wzorze (7.3) pierwszy wyraz opisuje oddziaływanie poszczególnych jąder z lokalnymi polami magnetycznymi (niejednorodne oddziaływania), a $\hat{H}_d^{(0)}$ opisuje oddziaływania między momentami magnetycznymi jąder (jednorodne oddziaływania). Załóżmy dla uproszczenia, że

$$\left[\sum_{i=1}^N \delta_i \hat{I}_{iz}, \hat{H}_d^{(0)} \right] = 0 . \quad (7.4)$$

Warunek (7.4) oznacza, że będziemy rozpatrywali przypadek, kiedy niejednorodne poszerzenie linii MRJ jest znacznie mniejsze niż jednorodne poszerzenie spowodowane hamiltonianem $\hat{H}_d^{(0)}$.

Zauważmy, że dla hamiltonianu oddziaływania dipolowego warunek (7.4) może być spełniony, jeżeli w hamiltonianie (4.118) odrzucimy wyrazy $(\hat{I}_{i+} \hat{I}_{j-} + \hat{I}_{i-} \hat{I}_{j+})$, tj. odrzucimy człony flip-flop (patrz § 4.2.1).

Postępując dokładnie tak samo, jak w § 6.1.3, znajdziemy

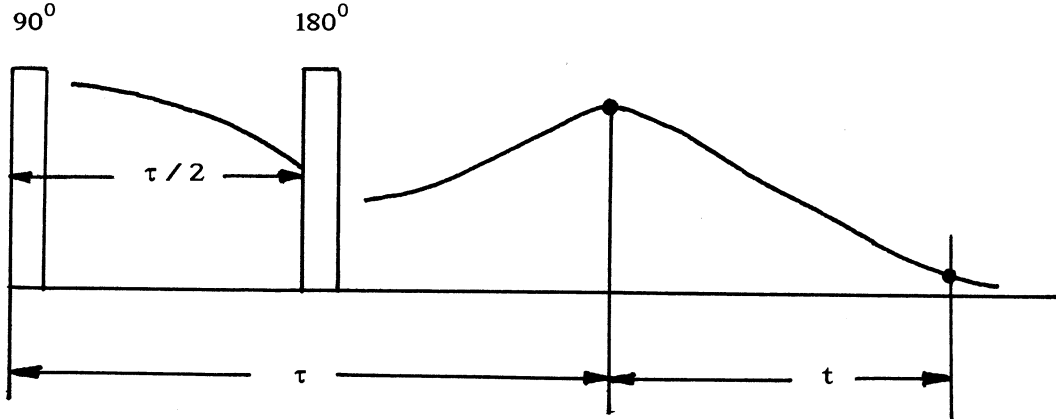
$$\hat{I}_y \left(\frac{\tau}{2} \right) = -\frac{i}{2} \exp \left(-i \hat{H}_d^{(0)} \frac{\tau}{2} \right) \cdot \left[\sum_{j=1}^N \hat{I}_{j+} \exp \left(-i \delta_j \frac{\tau}{2} \right) - \hat{I}_{j-} \exp \left(i \delta_j \frac{\tau}{2} \right) \right] \cdot \exp \left(i \hat{H}_d^{(0)} \frac{\tau}{2} \right) , \quad (7.5)$$

$$\hat{R}^{-1} \hat{I}_y \left(-t - \frac{\tau}{2} \right) \hat{R} = -\exp \left(i \hat{H}_d^{(0)} \left(t + \frac{\tau}{2} \right) \right) \cdot \left[\sum_{j=1}^N \hat{I}_{j-} \exp \left(i \delta_j \left(t + \frac{\tau}{2} \right) \right) \right] \cdot \exp \left(-i \hat{H}_d^{(0)} \left(t + \frac{\tau}{2} \right) \right) . \quad (7.6)$$

We wzorze (7.6) założyliśmy, że

$$\hat{R}^{-1} \hat{H}_d^{(0)} \hat{R} = \hat{H}_d^{(0)} . \quad (7.7)$$

Zauważmy, że we wzorach (7.5) i (7.6) odległość między impulsami wynosi $\tau/2$ (a nie τ) i czas t mierzymy od chwili, gdy powstaje maksimum sygnału echa (a nie od początku działania pierwszego impulsu) (rys.7.2).



Rys.7.2. Schemat eksperymentu dla rozdzielenia jednorodnego i niejednorodnego wkładów w szerokość linii MRJ

Po podstawieniu (7.5) i (7.6) do (6.21) otrzymujemy

$$F(\tau, t) = \frac{i}{2} \frac{\text{Tr} \left[\hat{I}_- e^{-i\hat{H}_{od}^{(0)} t} \left(e^{i\hat{H}_d^{(0)} \tau} \hat{I}_+ e^{-i\hat{H}_d^{(0)} \tau} \right) e^{i\hat{H}_{od}^{(0)} t} \right]}{\text{Tr}(\hat{I}_x^2)} = \quad (7.8)$$

$$= \frac{i}{2} \frac{\text{Tr} \left[\hat{I}_- e^{-i\hat{H}_{od}^{(0)} t} \left(e^{i\hat{H}_d^{(0)} \tau} \hat{I}_+ e^{-i\hat{H}_d^{(0)} \tau} \right) e^{i\hat{H}_{od}^{(0)} t} \right]}{\text{Tr}(\hat{I}_x^2)}. \quad (7.9)$$

Ze wzoru (7.9) wynika, że przy $t = 0$, funkcja $F(\tau, 0)$

$$F(\tau, 0) = \frac{i}{2} \frac{\text{Tr} \left[\hat{I}_- \left(e^{i\hat{H}_d^{(0)} \tau} \hat{I}_+ e^{-i\hat{H}_d^{(0)} \tau} \right) \right]}{\text{Tr}(\hat{I}_x^2)} \quad (7.10)$$

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

$$F(0, t) = \frac{i}{2} \frac{\text{Tr} \left[\hat{I}_- e^{-i\hat{H}_{od}^{(0)} t} \hat{I}_+ e^{i\hat{H}_{od}^{(0)} t} \right]}{\text{Tr}(\hat{I}_x^2)} \quad (7.11)$$

opisuje zanik sygnału precesji swobodnej wskutek oddziaływań jednorodnych i niejednorodnych.

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

$$F(\omega_1) = \int_0^{\infty} F(\tau, 0) e^{-i\omega_1 \tau} d\tau \quad (7.12)$$

otrzymujemy, zgodnie z twierdzeniem Lowe-Norberga (patrz § 5.2.1), widmo MRJ, szerokość którego, jak widać, z (7.10), definiują tylko oddziaływania między jądrami, czyli oddziaływania jednorodne.

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

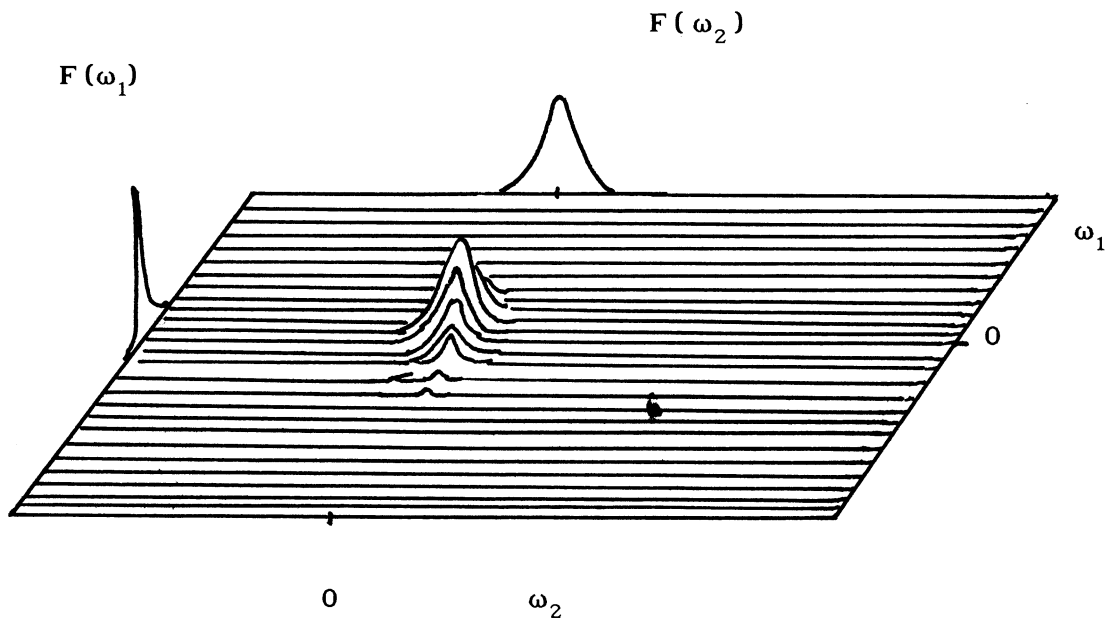
$$F(\omega_2) = \int_0^{\infty} F(0, t) e^{-i\omega_2 t} dt \quad (7.13)$$

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, ze wzoru (7.1) otrzymujemy

$$F(\omega_1) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega_1, \omega_2) d\omega_2 = \int_0^{\infty} F(\tau, 0) e^{-i\omega_1 \tau} d\tau, \quad (7.14)$$

$$F(\omega_2) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega_1, \omega_2) d\omega_1 = \int_0^{\infty} F(0, t) e^{-i\omega_2 t} dt. \quad (7.15)$$



Rys.7.3. 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 ω_1 i na oś ω_2 (rys.7.3).

Ćwiczenia do § 7.2

1. Wykazać, że dla hamiltonianu oddziaływania dipolowego (4.119)

$$\left[\sum_{i=1}^N \delta_i \hat{I}_{iz}, \hat{H}_d^{(0)} \right] = \frac{i}{2} \sum_{i>j} D_{zz}^{ij} (\delta_i - \delta_j) \cdot (\hat{I}_{iy} \hat{I}_{jx} - \hat{I}_{ix} \hat{I}_{jy}) .$$

2. Wyprowadzić wzory (7.5) i (7.6).

3. Wykazać, że warunek (7.7) jest słuszny dla hamiltonianu oddziaływania dipolowego (4.119).

4. Udowodnić tożsamość wzorów (7.8) i (7.9).

5. Wyprowadzić wzory (7.14) i (7.15). Wskazówka: zastosować właściwości δ - funkcji Diraca

$$\delta(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} d\omega ,$$

$$\int_0^{\infty} F(\tau, t) \delta(t) dt = F(\tau, 0) .$$

6. Stosując wyniki § 6.2.2 pokazać, że sekwencja impulsów $(90^\circ - \tau/2 - 180^\circ - \tau/2) - t$, selektywnie wzbudzająca przejście $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$ jądra kwadrupolowego z połówkowym spinem pozwala rozdzielić jednorodny wkład w szerokość linii MRJ przejścia $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$ od niejednorodnego wkładu powstającego wskutek rozrzutu głównych osi i składowych tensora oddziaływania kwadrupolowego jądra. Wskazówka: skorzystać ze wzoru (6.61).

7.3. J – spektroskopia MRJ

Jak widzieliśmy w § 4.1, postać (liczba i położenia rezonansowych linii) zwykłego jednowymiarowego widma MRJ cząsteczek w cieczech określają jednocześnie przesunięcie chemiczne oraz sprzężenie spinowo-spinowe i w większości przypadków analiza widma MRJ jest bardzo często skomplikowanym i pracochłonnym zajęciem. Dwuwymiarowa J spektroskopia pozwala rozdzielić oddziaływania wywołane przesunięciem chemicznym i sprzężeniem spinowo-spinowym, co z kolei zwiększa dokładność pomiaru stałych ekranowania σ_i i stałych sprzężenia J_{ij} jąder [7.5 – 7.13].

7.3.1. J - spektroskopia homojądrowych układów

J - spektroskopia homojądrowych układów polega na zastosowaniu dwuimpulsowej sekwencji, powodującej powstawanie sygnału echa Hahna (rys.7.2) [7.7]. Oznaczając, jak na rys.7.2, przez τ odstęp między początkiem działania pierwszego 90° impulsu i chwilą, gdy powstaje maksimum sygnału echa, a przez t - czas, który mierzymy od maksimum sygnału echa, zapiszemy wzór na dwuimpulsowy sygnał (6.35) w postaci

$$F(\tau, t) = \frac{i}{Tr(\hat{I}_x^2)} \sum_{i=1}^N F_i(\tau, t), \quad (7.16)$$

gdzie

$$F_i(\tau, t) = Tr \left\{ \exp \left(i\tau \sum_{j=1}^N J_{ij} \hat{I}_{jz} \right) \exp \left[it \left(\sigma_i + \sum_{j=1}^N J_{ij} \hat{I}_{jz} \right) \right] \right\}. \quad (7.17)$$

Ze wzorów (7.16) i (7.17) widać, że przy $t = 0$ (maksimum sygnału echa Hahna) funkcja τ

$$F(\tau, t) = \frac{i}{Tr(\hat{I}_x^2)} \sum_{i=1}^N Tr \left[\exp \left(i\tau \sum_{j=1}^N J_{ij} \hat{I}_{jz} \right) \right] \quad (7.18)$$

zależy tylko od stałych sprzężenia spinowo-spinowego J_{ij} jąder i nie zależy od stałych ekranowania jąder σ_i . Stąd wynika, że po dwuwymiarowej transformacji Fouriera funkcji $F(\tau, t)$, rzut funkcji $F(\omega_1, \omega_2)$ na oś ω_1 będzie odzwierciedlał tylko sprzężenie spinowo-spinowe jąder. Natomiast rzut dwuwymiarowej funkcji $F(\omega_1, \omega_2)$ na oś ω_2 , zgodnie z (7.16) i (7.17) będzie po prostu zwykłym jednowymiarowym widmem MRJ.

Jako konkretny przykład rozpatrzmy dwuwymiarowe widmo MRJ drobinny etanolu ($CH_3 - CH_2 - OH$) (patrz § 4.1). Rozpatrzmy najpierw proton grupy OH , który jest sprzężony z dwoma równoważnymi protonami grupy CH_2 . Stosując iloczynowe funkcje $|m_1, m_2, m_3\rangle$ ($\hat{I}_{jz}|m_1, m_2, m_3\rangle = m_j|m_1, m_2, m_3\rangle$; $j = 1, 2, 3$) i obliczając ślad we wzorze (7.17), otrzymujemy

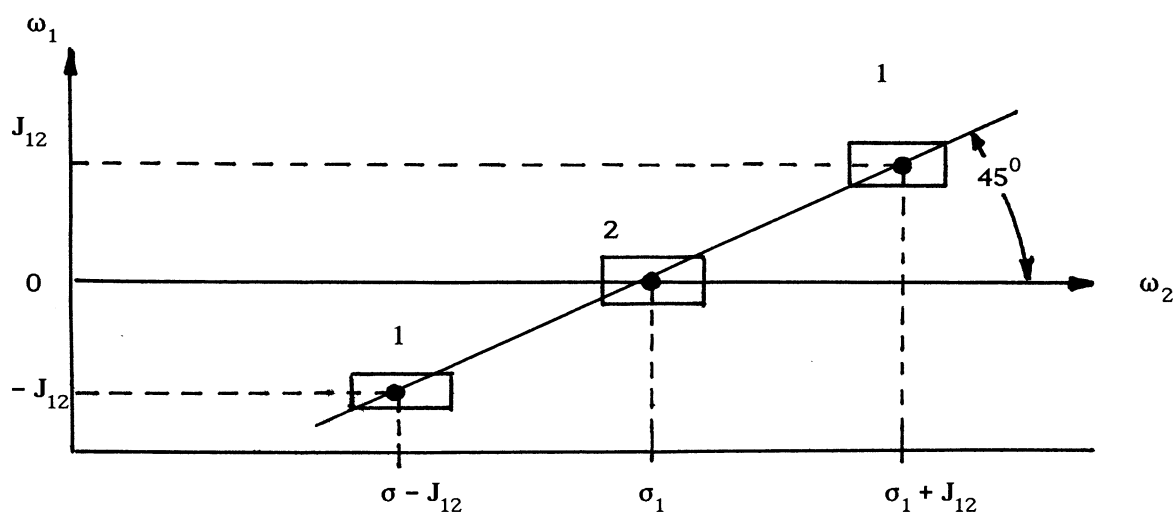
$$F_1(\tau, t) = \exp(i\tau J_{12}) \exp[it(\sigma_1 + J_{12})] + 2 \exp(it\sigma_1) + \exp(-i\tau J_{12}) \exp[-it(\sigma_1 + J_{12})]. \quad (7.19)$$

Tu σ_1 - stała ekranowania protonu grupy OH , a J_{12} - stała sprzężenia protonu grupy OH z równoważnymi protonami grupy CH_2 .

Po transformacji Fouriera funkcji (7.19) znajdziemy następujący wzór na dwuwymiarowe widmo MRJ protonu grupy *OH*

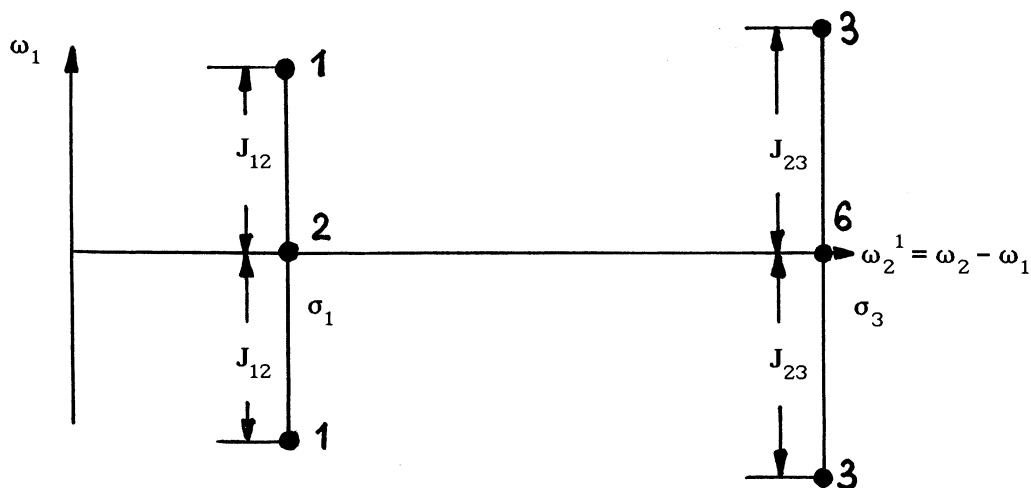
$$F_1(\omega_1, \omega_2) = \delta(\omega_1 - J_{12}) \cdot \delta(\omega_2 - \sigma_1 - J_{12}) + 2\delta(\omega_1) \cdot \delta(\omega_2 - \sigma_1) + \delta(\omega_1 + J_{12}) \cdot \delta(\omega_2 + \sigma_1 + J_{12}) \quad (7.20)$$

Wskutek oddziaływania protonów rozpatrywanej drobinie etanolu z otoczeniem, w rzeczywistości linie dwuwymiarowego widma są nie δ -funkcjami Diraca, a mają skończoną szerokość. Wykres dwuwymiarowego widma protonu grupy *OH* ma postać przedstawioną na rys.7.4. Warto zauważyć, że niejednorodność pola zewnętrznego B_0 , która wywołuje niejednorodne poszerzenie jednowymiarowego widma MRJ, w przypadku dwuwymiarowego widma nie ujawnia się w kierunku osi ω_1 . Ta właściwość dwuwymiarowego widma MRJ zwiększa dokładność pomiaru stałych sprzężenia J_{ij} jąder.



Rys.7.4. Wykres dwuwymiarowego widma MRJ protonu grupy *OH* w drobinie etanolu, Liczbami 1, 2 i 1 oznaczyliśmy względne natężenia linii. Zakres niejednorodnego poszerzenia linii oznaczyliśmy prostokątami.

Łatwo przekonać się, że dwuwymiarowe widmo MRJ protonu grupy CH_3 , sprzężonego z protonami grupy CH_2 , również będzie zawierało trzy linie rozmieszczone na prostej tworzącej kąt 45° z osią ω_2 . Wprowadzając nowe osie współrzędnych ω_1 i $\omega_2^1 = \omega_2 - \omega_1$ można zupełnie rozdzielić przesunięcie chemiczne i sprzężenie spinowo-spinowe (rys.7.5).

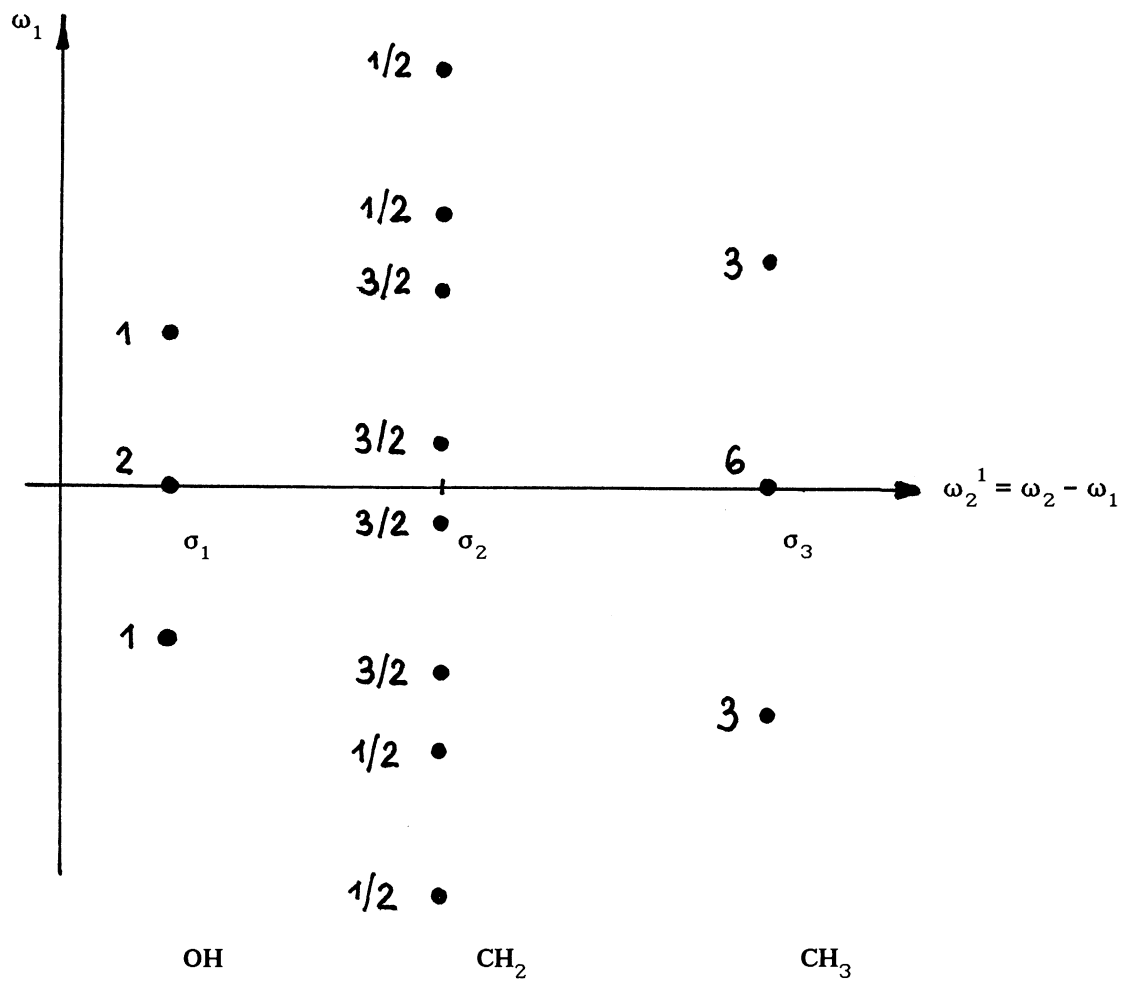


Rys.7.5. Wykres dwuwymiarowego widma MRJ protonów grupy OH i grupy CH_3 drobinu etanolu w układzie współrzędnych ω_1 i ω_2^1

Protony grupy CH_2 sprzęgają się zarówno z protonem grupy OH , jak i z trzema równoważnymi protonami grupy CH_3 . Obliczając ślad we wzorze (7.17), po transformacji Fouriera, znajdziemy, że dwuwymiarowe widmo MRJ protonu grupy CH_2 molekuly etanolu zawiera osiem linii:

$$\begin{aligned}
 \omega_1 &= \pm \frac{1}{2} J_{12} \pm \frac{3}{2} J_{23}, & \omega_2 &= \sigma_2 \pm \frac{1}{2} J_{12} \pm \frac{3}{2} J_{23}, \\
 \omega_1 &= \mp \frac{1}{2} J_{12} \pm \frac{3}{2} J_{23}, & \omega_2 &= \sigma_2 \mp \frac{1}{2} J_{12} \pm \frac{3}{2} J_{23}, \\
 \omega_1 &= \pm \frac{1}{2} J_{12} \pm \frac{1}{2} J_{23}, & \omega_2 &= \sigma_2 \pm \frac{1}{2} J_{12} \pm \frac{1}{2} J_{23}, \\
 \omega_1 &= \mp \frac{1}{2} J_{12} \pm \frac{1}{2} J_{23}, & \omega_2 &= \sigma_2 \mp \frac{1}{2} J_{12} \pm \frac{1}{2} J_{23}.
 \end{aligned}$$

Wykres wypadkowego dwuwymiarowego widma MRJ protonów drobinu etanolu w układzie współrzędnych ω_1 , $\omega_2^1 = \omega_2 - \omega_1$ ma postać przedstawioną na rys.7.6.



Rys.7.6. Wykres dwuwymiarowego widma MRJ protonów molekły etanolu

Ćwiczenia do § 7.3.1

1. Wyprowadzić wzór (7.17) ze wzoru (6.35).
2. Obliczyć dwuwymiarowe widmo MRJ homojądrowego dwuspinowego układu, w przypadku silnego sprzężenia spinowo-spinowego, tj. w przypadku gdy hamiltonian układu ma postać

$$\hat{H}_d^{(0)} = \sigma_1 \hat{I}_{1z} + \sigma_2 \hat{I}_{2z} + J_{12} \left(\hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2 \right).$$

7.3.2. J -spektroskopia heterojądrowych układów

W przypadku heterojądrowego układu hamiltonian oddziaływania jąder I , w przybliżeniu słabego sprzężenia spinów (patrz § 4.1.4), ma postać

$$\hat{H}_{od}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \delta_i \hat{I}_{iz} + \sum_{i,\beta} J_{i\beta} \hat{I}_{iz} \hat{S}_{\beta z} + \sum_{i,j} J_{ij} \hat{I}_{iz} \hat{I}_{jz} . \quad (7.21)$$

Tu wskaźniki i, j oznaczają rezonansowe jądra I , natomiast wskaźnik β oznacza jądra S .

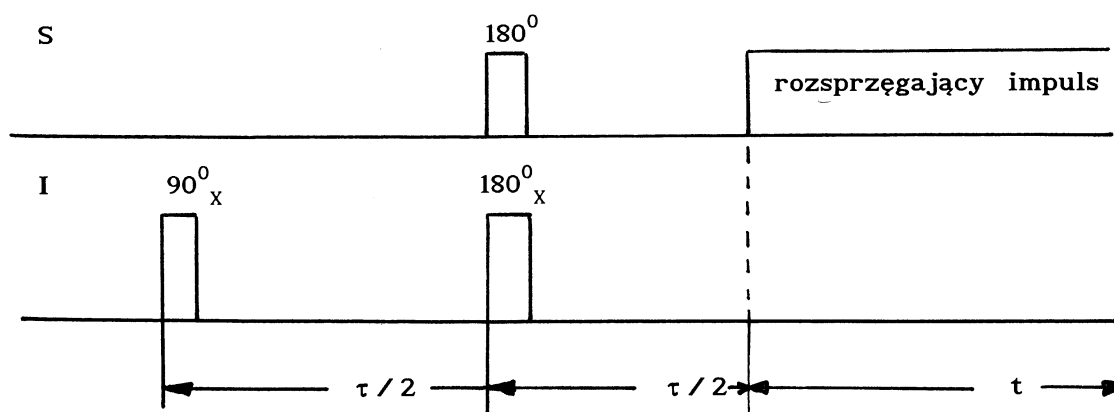
Zwykle w praktyce jądrami I są jądra ^{13}C , a jądrami S - jądra ^1H (protony). Ponieważ abundancja (rozpowszechnienie w przyrodzie) izotopu ^{13}C wynosi 1% (patrz Dodatek), to prawdopodobieństwo tego, że dwa izotopy ^{13}C znajdują się obok siebie jest praktycznie równe zero. Zatem w bardzo dobrym przybliżeniu możemy odrzucić ostatni wyraz w (7.21) i zapisać hamiltonian oddziaływania w postaci

$$\hat{H}_{od}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \left(\hat{H}_{od}^{(0)} \right)_i , \quad (7.22)$$

gdzie

$$\left(\hat{H}_{od}^{(0)} \right)_i = \delta_i \hat{I}_{iz} + \sum_{\beta} J_{i\beta} \hat{I}_{iz} \hat{S}_{\beta z} . \quad (7.23)$$

Podstawą J -spektroskopii heterojądrowych układów jest sekwencja impulsów przedstawiona na rys.7.7.



Rys.7.7. Sekwencja impulsów stosowana w J -spektroskopii heterojądrowych układów

Tu, w odróżnieniu od homojądrowej J -spektroskopii (rys.7.2), w chwili $\tau/2$ na układ spinowy działają dwa 180° impulsy: jeden o częstotliwości $\omega_{0I} = \gamma_I B_0$ i drugi o częstotliwości $\omega_{0S} = \gamma_S B_0$. Oprócz tego w chwili τ na układ spinów S (protony) zaczyna działać rozsprzęgający impuls (patrz § 5.6) [7.2, 7.3, 7.9].

Postępując tak samo jak w rozdziale 6, znajdziemy, że operator macierzy gęstości w chwili τ ma postać

$$\hat{\rho}(\tau) \sim \exp\left(-i\tau \sum_{i,\alpha} J_{i\alpha} \hat{I}_{iz} \hat{S}_{\alpha z}\right) \cdot \hat{I}_y \cdot \exp\left(i\tau \sum_{i,\alpha} J_{i\alpha} \hat{I}_{iz} \hat{S}_{\alpha z}\right). \quad (7.24)$$

W chwili τ na spiny S działa rozsprzęgający impuls, który wyeliminuje sprzężenie jąder I i S , a więc w chwili t operator macierzy gęstości układu przyjmuje postać

$$\hat{\rho}(\tau, t) \sim e^{-it \sum_i \delta_i \hat{I}_{iz}} e^{-it \sum_{i,\beta} J_{i\beta} \hat{I}_{iz} \hat{S}_{\beta z}} \hat{I}_y e^{it \sum_{i,\beta} J_{i\beta} \hat{I}_{iz} \hat{S}_{\beta z}} e^{it \sum_i \delta_i \hat{I}_{iz}}. \quad (7.25)$$

Zgodnie z wynikami § 6.1.1, sygnał MRJ będzie równy

$$F(\tau, t) \sim Tr[\hat{I}_+ \hat{\rho}(\tau, t)] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N F_i(\tau, t), \quad (7.26)$$

gdzie

$$F_i(\tau, t) = e^{i\delta_i t} Tr\left[\exp\left(i\tau \sum_{\alpha} J_{i\alpha} \hat{S}_{\alpha z}\right)\right]. \quad (7.27)$$

Z porównania (7.27) i (7.17) widzimy, że w tym przypadku zachodzi całkowite rozdzielanie przesunięć chemicznych (δ_i) i sprzężeń spinowo-spinowych.

Ćwiczenia do § 7.3.2

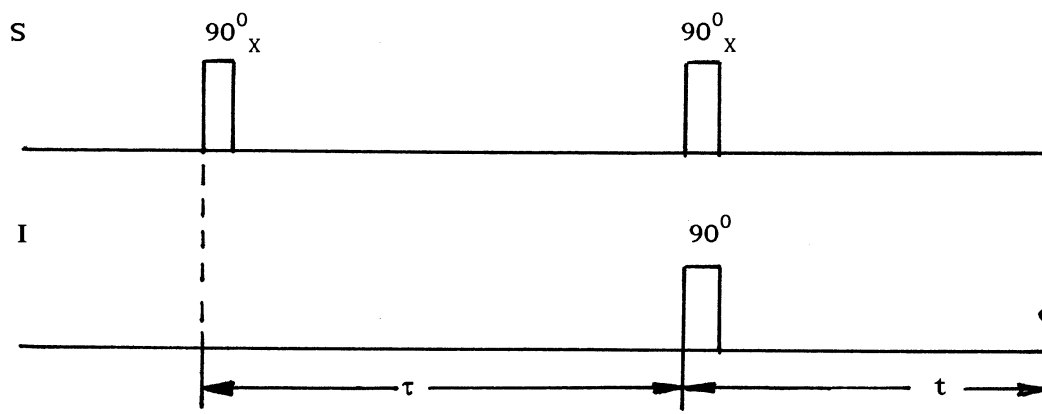
1. Wyprowadzić wzory (7.24), (7.25) i (7.27).
2. Stosując (7.27), obliczyć dwuwymiarowe widmo MRJ jąder ^{13}C w grupach CH_2 i CH_3 .

7.4. Spektroskopia COSY

Dwuwymiarowa spektroskopia *COSY* (skrót od angielskiego wyrażenia **C**orrelation **S**pectroscop**Y**) nazywa się również spektroskopią korelacji przesunięć chemicznych [7.1-7.4]. Za pomocą spektroskopii *COSY* można ujawnić, między jakimi jądrami w drobinie istnieją sprzężenia spinowo-spinowe. Oprócz tego zastosowanie spektroskopii *COSY* pozwala zwiększyć natężenie sygnałów jąderek mających małe procentowe rozpow szechnienie w przyrodzie (na przykład jąderek ^{13}C) [7.1, 7.3, 7.10-7.13].

7.4.1. Zwiększenie natężenia sygnałów MRJ jąderek o małym naturalnym rozpow szechnieniu

Podstawą spektroskopii *COSY* jest impulsowa sekwencja, przedstawiona na rys.7.8.



Rys.7.8. Podstawowa sekwencja impulsów w spektroskopii *COSY*

W chwili początkowej na układ spinowy, zawierający dwa rodzaje jąderek *I* i *S*, i znajdujący się w stanie równowagi termicznej działa impuls 90_x^0 o częstotliwości $\omega_{0S} = \gamma_S B_0$. W chwili τ na układ działają jednocześnie dwa impulsy: jeden 90^0 impuls o częstotliwości $\omega_{0S} = \gamma_S B_0$ i drugi 90^0 impuls o częstotliwości $\omega_{0I} = \gamma_I B_0$. Po działaniu na układ impulsów rejestrujemy sygnał precesji swobodnej jąderek *I*. Zwykle jądrami *S* są protony (jąderek ^1H), a jądrami *I* są jąderek o małym naturalnym rozpow szechnieniu (na przykład ^{13}C).

Dla uproszczenia rozpatrzmy układ dwuspinowy, hamiltonian oddziaływania którego w podwójnym wirującym układzie współrzędnych (patrz § 5.6, wzór (5.176)) ma postać

$$\hat{H}_{od}^{(0)} = \sigma_I \hat{I}_z + \sigma_S \hat{S}_z + J \hat{I}_z \hat{S}_z . \quad (7.28)$$

Tu σ_I - stała ekranowania jądra I , σ_S - stała ekranowania jądra S , J stała sprzężenia spinowo-spinowego jąder I i S .

W stanie równowagi termicznej z otoczeniem operator macierzy gęstości układu w przybliżeniu wysokich temperatur (patrz wzór (5.174)) ma postać

$$\hat{\rho}(0) \sim a \hat{I}_z + b \hat{S}_z , \quad (7.29)$$

gdzie

$$a = \beta \gamma_I B_0 , \quad b = \beta \gamma_S B_0 . \quad (7.30)$$

Po działaniu na moment magnetyczny jądra S impulsem 90°_x , operator macierzy gęstości przyjmuje postać

$$\hat{\rho}(t_i) \sim a \hat{I}_z + b \hat{S}_y , \quad (7.31)$$

tu t_i - długość impulsu radiowego.

W chwili τ operator macierzy gęstości jest

$$\hat{\rho}(\tau) \sim a \hat{I}_z + b \left[-\hat{S}_x \cos(\sigma_S + J \hat{I}_z) \tau + \hat{S}_y \sin(\sigma_S + J \hat{I}_z) \tau \right] . \quad (7.32)$$

Dwa impulsy radiowe, działające na układ spinowy w chwili τ , obracają spiny jąder I i S o kąt 90° wokół osi x , wskutek czego operator macierzy gęstości po działaniu na układ dwoma impulsami przyjmuje postać

$$\hat{\rho}(\tau + t_i) \sim a \hat{I}_y - b \left[\hat{S}_x \cos(\sigma_S + J \hat{I}_y) \tau + \hat{S}_z \sin(\sigma_S + J \hat{I}_y) \tau \right] . \quad (7.33)$$

Po działaniu impulsów ewolucję operatora macierzy gęstości opisuje hamiltonian (7.28) i w chwili t operator $\hat{\rho}(\tau, t)$ jest równy

$$\hat{\rho}(\tau, t) \sim \exp(-i \hat{H}_{od}^{(0)} t) \hat{\rho}(\tau + t_i) \exp(i \hat{H}_{od}^{(0)} t) . \quad (7.34)$$

Obliczymy poszczególne wyrazy we wzorze (7.34), stosując (7.33) i (7.28). Pierwszy wyraz w (7.34) ma postać

$$a e^{-i \hat{H}_{od}^{(0)} t} \hat{I}_y e^{i \hat{H}_{od}^{(0)} t} = -a \hat{I}_x \sin(\sigma_I + J \hat{S}_z) t + a \hat{I}_y \cos(\sigma_I + J \hat{S}_z) t . \quad (7.35)$$

Zapiszmy $\sin(\sigma_I + J\hat{S}_z)t$ i $\cos(\sigma_I + J\hat{S}_z)t$ w postaci

$$\sin(\sigma_I + J\hat{S}_z)t = \sin(\sigma_I t) \cos(Jt\hat{S}_z) + \cos(\sigma_I t) \sin(Jt\hat{S}_z), \quad (7.36)$$

$$\cos(\sigma_I + J\hat{S}_z)t = \cos(\sigma_I t) \cos(Jt\hat{S}_z) - \sin(\sigma_I t) \sin(Jt\hat{S}_z). \quad (7.37)$$

Dla spinu $S = 1/2$ ze wzoru (3.79) wynika, że

$$\cos(\alpha\hat{S}_z) = \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right), \quad (7.38)$$

$$\sin(\alpha\hat{S}_z) = 2\hat{S}_z \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right). \quad (7.39)$$

Biorąc pod uwagę (7.38) i (7.39) dla pierwszego wyrazu w (7.34) otrzymujemy

$$\begin{aligned} & a e^{-i\hat{H}_{od}^{(0)}t} \hat{I}_y e^{i\hat{H}_{od}^{(0)}t} = \\ & = a \left[\hat{I}_y \cos(\sigma_I t) - \hat{I}_x \sin(\sigma_I t) \right] \cos\left(\frac{Jt}{2}\right) - 2a\hat{S}_z \left[\hat{I}_x \cos(\sigma_I t) + \hat{I}_y \sin(\sigma_I t) \right] \sin\left(\frac{Jt}{2}\right). \end{aligned} \quad (7.40)$$

Drugi wyraz we wzorze (7.34) ma postać

$$- b \left(e^{-i\hat{H}_{od}^{(0)}t} \hat{S}_x e^{i\hat{H}_{od}^{(0)}t} \right) \cdot \left[e^{-i\hat{H}_{od}^{(0)}t} \cos(\sigma_S + J\hat{I}_y)\tau \cdot e^{i\hat{H}_{od}^{(0)}t} \right]. \quad (7.41)$$

Przed obliczeniem (7.41), najpierw zapiszemy $\cos(\sigma_S + J\hat{I}_y)\tau$ w postaci

$$\cos(\sigma_S + J\hat{I}_y)\tau = \cos(\sigma_S \tau) \cos(J\tau\hat{I}_y) - \sin(\sigma_S \tau) \sin(J\tau\hat{I}_y). \quad (7.42)$$

Ze wzorów (7.38) i (7.39), stosując związki (3.76), łatwo otrzymać

$$\cos(\alpha\hat{I}_y) = e^{i\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} \cos(\alpha\hat{I}_z) e^{-i\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} = \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right), \quad (7.43)$$

$$\sin(\alpha\hat{I}_y) = e^{i\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} \sin(\alpha\hat{I}_z) e^{-i\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} = 2\hat{I}_y \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right). \quad (7.44)$$

Po podstawieniu (7.43) i (7.44) do (7.42) znajdujemy

$$\cos(\sigma_S + J\hat{I}_y)\tau = \cos(\sigma_S \tau) \cos\left(\frac{J\tau}{2}\right) - 2\hat{I}_y \sin(\sigma_S \tau) \sin\left(\frac{J\tau}{2}\right). \quad (7.45)$$

Stąd dla drugiego wyrazu we wzorze (7.34) otrzymujemy

$$\begin{aligned}
& - b \cdot e^{-i\hat{H}_{od}^{(0)}t} \hat{S}_x \cos(\sigma_s + J\hat{I}_y)\tau \cdot e^{i\hat{H}_{od}^{(0)}t} = \\
= & - b \left\{ \hat{S}_x \left[\cos(\sigma_I t) \cos\left(\frac{Jt}{2}\right) - 2\hat{I}_z \sin(\sigma_I t) \sin\left(\frac{Jt}{2}\right) \right] + \hat{S}_y \left[\sin(\sigma_I t) \cos\left(\frac{Jt}{2}\right) - 2\hat{I}_z \cos(\sigma_I t) \sin\left(\frac{Jt}{2}\right) \right] \right\} \cdot \\
& \cdot \left\{ \cos(\sigma_s \tau) \cos\left(\frac{J\tau}{2}\right) + \left[\hat{I}_x \left[\sin(\sigma_s t) \cos\left(\frac{Jt}{2}\right) - 2\hat{S}_z \cos(\sigma_s t) \sin\left(\frac{Jt}{2}\right) \right] - \hat{I}_y \left[\cos(\sigma_s t) \cos\left(\frac{Jt}{2}\right) + \right. \right. \right. \\
& \left. \left. \left. + 2\hat{S}_z \sin(\sigma_s t) \sin\left(\frac{Jt}{2}\right) \right] \right] \right\} \sin(\sigma_s \tau) \sin\left(\frac{J\tau}{2}\right) \left. \right\} .
\end{aligned} \tag{7.46}$$

Obliczając w podobny sposób trzeci wyraz we wzorze (7.34) znajdziemy

$$\begin{aligned}
& - b \cdot e^{-i\hat{H}_{od}^{(0)}t} \hat{S}_z \cos(\sigma_s + J\hat{I}_y)\tau \cdot e^{i\hat{H}_{od}^{(0)}t} = - b \hat{S}_z \cos(\sigma_s \tau) \cos\left(\frac{J\tau}{2}\right) - \\
& - 2b \hat{I}_x \hat{S}_z \sin(\sigma_s \tau) \sin\left(\frac{J\tau}{2}\right) \sin(\sigma_I t) \cos\left(\frac{Jt}{2}\right) + 2b \hat{I}_y \hat{S}_z \sin(\sigma_s \tau) \sin\left(\frac{J\tau}{2}\right) \cos(\sigma_I t) \cos\left(\frac{Jt}{2}\right) + \\
& + 2b \hat{I}_x \hat{S}_z^2 \sin(\sigma_s \tau) \sin\left(\frac{J\tau}{2}\right) \cos(\sigma_I t) \sin\left(\frac{Jt}{2}\right) + 2b \hat{I}_y \hat{S}_z^2 \sin(\sigma_s \tau) \sin\left(\frac{J\tau}{2}\right) \sin(\sigma_I t) \sin\left(\frac{Jt}{2}\right) .
\end{aligned} \tag{7.47}$$

Zgodnie z wynikami § 6.1.1, sygnał MRJ jąder I będzie równy

$$F(\tau, t) \sim Tr[\hat{I}_+ \hat{\rho}(\tau, t)] . \tag{7.48}$$

Podstawiając wzory (7.40), (7.46) i (7.47) do (7.48) otrzymujemy

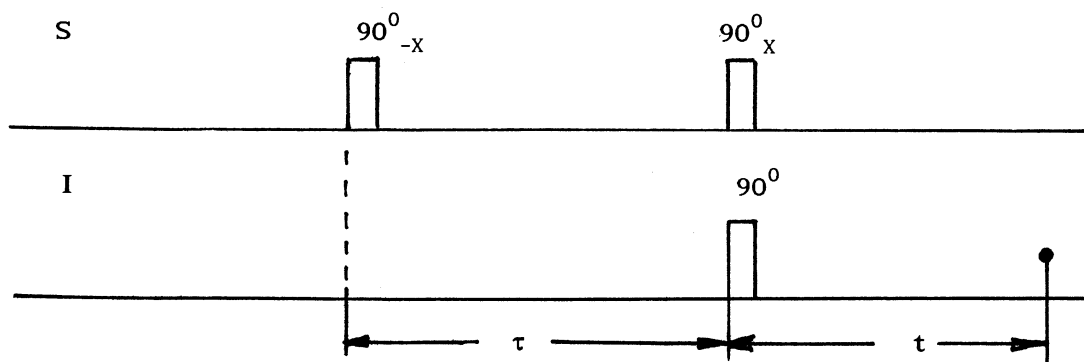
$$F(\tau, t) \sim a \exp(i\sigma_I t) \cos\left(\frac{J\tau}{2}\right) + b \exp(i\sigma_I t) \sin(\sigma_s \tau) \sin\left(\frac{J\tau}{2}\right) \sin\left(\frac{Jt}{2}\right) . \tag{7.49}$$

Wzór (7.49) zawiera dwa składniki, proporcjonalne odpowiednio do a i b . Zwykle jądrami S są protony, natomiast jądrami I - jądra ^{13}C . Ponieważ dla protonów i jąder ^{13}C stosunek współczynników magnetogirycznych wynosi $\gamma_S/\gamma_I \approx 4$ (patrz Dodatek), to biorąc pod uwagę (7.30), znajdziemy

$$\frac{b}{a} = \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \approx 4 . \tag{7.50}$$

A więc, obecność w próbce jąder S , sprzężonych z rezonansowymi jądrami I i mających duże współczynniki magnetogiryczne γ_S , doprowadzi do tego, że sygnał MRJ jąder I wzrasta o (γ_S/γ_I) razy.

Składnik we wzorze (7.49) proporcjonalny do a możemy wyeliminować, jeżeli po rejestracji funkcja (7.49), układ spinowy, który musi być znów w stanie równowagi termicznej, wzbudzimy sekwencją impulsów, przedstawioną na rys.7.9.



Rys.7.9. Sekwencja impulsów używana dla wyeliminowania pierwszego składnika we wzorze (7.49)

Tu, w odróżnieniu od sekwencji impulsów przedstawionej na rys.7.8, faza pierwszego impulsu 90^0 jest przesunięta o 180^0 względem fazy drugiego impulsu 90^0 . Łatwo sprawdzić, że w tym przypadku dwuimpulsowy sygnał MRJ jąder I opisuje wzór

$$F(\tau, t) \sim a \exp(i\sigma_I t) \cos\left(\frac{J\tau}{2}\right) - b \exp(i\sigma_I t) \sin(\sigma_S \tau) \sin\left(\frac{J\tau}{2}\right) \sin\left(\frac{Jt}{2}\right). \quad (7.51)$$

Ze wzorów (7.49) i (7.50) widać, że jeżeli odjąć ze wzoru (7.49) wzór (7.51), to wynik będzie nie zależny od a

$$F_1(\tau, t) \sim 2b \exp(i\sigma_I t) \sin(\sigma_S \tau) \sin\left(\frac{J\tau}{2}\right) \sin\left(\frac{Jt}{2}\right). \quad (7.52)$$

Ze wzoru (7.52) wynika, że jeśli $J \rightarrow 0$, to $F_1(\tau, t) \rightarrow 0$. Wynik ten nie jest nieoczekiwany, ponieważ właśnie sprzężenie spinowo-spinowe między jądrami powoduje powstawanie sygnału $F_1(\tau, t)$. Ta właściwość eksperymentów *COSY*, a mianowicie, że dwuwymiarowe (2D) widmo zawiera tylko linie od sprzężonych jąder, leży u podstaw licznych eksperymentów spektroskopii korelacji przesunięć chemicznych [7.1 – 7.4].

Ćwiczenia do § 7.4.1

1. Udowodnić wzory (7.43) i (7.44).
2. Wykazać, że dla spinu $I = 1/2$

$$\begin{aligned}\cos(\alpha \hat{I}_x) &= \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right), \\ \sin(\alpha \hat{I}_x) &= 2\hat{I}_x \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right).\end{aligned}\tag{7.53}$$

3. Wyprowadzić wzór (7.51).

4. Wykazać, że jeżeli na spin S działa sekwencja $90_x^0 - \tau - 90_y^0 - t$ (tj. w odróżnieniu od sekwencji przedstawionej na rys. 7.8, faza drugiego impulsu radiowego jest przesunięta o 90^0 względem fazy pierwszego 90^0 impulsu), to dwuimpulsowy sygnał *COSY* jąder I opisuje wzór

$$F_2(\tau, t) \sim 2b \exp(i\sigma_I t) \cos(\sigma_S \tau) \sin\left(\frac{J\tau}{2}\right) \sin\left(\frac{Jt}{2}\right).\tag{7.54}$$

7.4.2. Korelacja przesunięć chemicznych

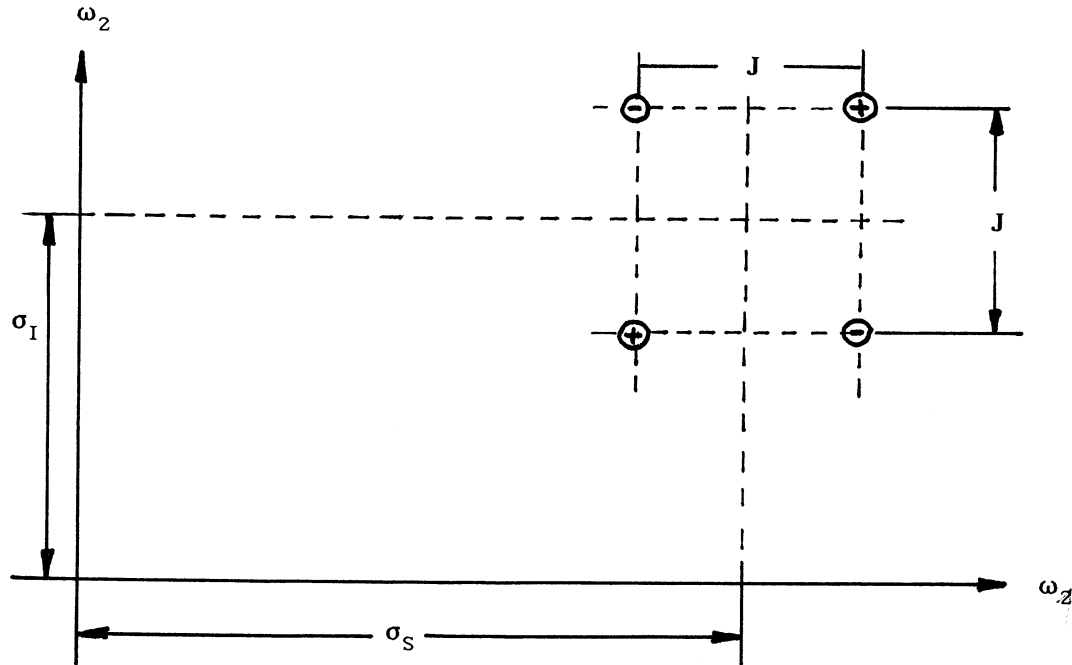
Znajdziemy dwuwymiarowe widmo MRJ dwuspinowego heterojądrowego układu. Zapiszmy sygnały (7.52) i (7.54) w postaci

$$\begin{aligned}F_1(\tau, t) &= i \frac{b}{8} \left\{ \exp\left[i \left(\sigma_I + \frac{J}{2} \right) t \right] - \exp\left[i \left(\sigma_I - \frac{J}{2} \right) t \right] \right\} \times \\ &\times \left\{ \exp\left[i \left(\sigma_S + \frac{J}{2} \right) \tau \right] + \exp\left[- i \left(\sigma_S + \frac{J}{2} \right) \tau \right] - \exp\left[i \left(\sigma_S - \frac{J}{2} \right) \tau \right] - \exp\left[- i \left(\sigma_S - \frac{J}{2} \right) \tau \right] \right\}\end{aligned}\tag{7.55}$$

$$\begin{aligned}F_2(\tau, t) &= i \frac{b}{8} \left\{ \exp\left[i \left(\sigma_I + \frac{J}{2} \right) t \right] - \exp\left[i \left(\sigma_I - \frac{J}{2} \right) t \right] \right\} \times \\ &\times \left\{ \exp\left[i \left(\sigma_S + \frac{J}{2} \right) \tau \right] - \exp\left[- i \left(\sigma_S + \frac{J}{2} \right) \tau \right] - \exp\left[i \left(\sigma_S - \frac{J}{2} \right) \tau \right] + \exp\left[- i \left(\sigma_S - \frac{J}{2} \right) \tau \right] \right\}\end{aligned}\tag{7.56}$$

Po transformacji Fouriera funkcji (7.55) i (7.56) otrzymujemy

$$F_1(\omega_1, \omega_2) = i \frac{b}{8} \left[\delta\left(\omega_2 - \sigma_I - \frac{J}{2}\right) - \delta\left(\omega_2 - \sigma_I + \frac{J}{2}\right) \right] \times \left[\delta\left(\omega_1 - \sigma_S - \frac{J}{2}\right) + \delta\left(\omega_1 + \sigma_S + \frac{J}{2}\right) - \delta\left(\omega_1 + \sigma_S - \frac{J}{2}\right) - \delta\left(\omega_1 - \sigma_S + \frac{J}{2}\right) \right], \quad (7.57)$$



Rys.7.10. 2D widmo COSY dwuspinowego heterojądrowego układu

$$F_2(\omega_1, \omega_2) = i \frac{b}{8} \left[\delta\left(\omega_2 - \sigma_I - \frac{J}{2}\right) - \delta\left(\omega_2 - \sigma_I + \frac{J}{2}\right) \right] \times \left[\delta\left(\omega_1 - \sigma_S - \frac{J}{2}\right) - \delta\left(\omega_1 + \sigma_S + \frac{J}{2}\right) + \delta\left(\omega_1 + \sigma_S - \frac{J}{2}\right) - \delta\left(\omega_1 - \sigma_S + \frac{J}{2}\right) \right]. \quad (7.58)$$

Ze wzoru (7.57) i (7.58) dla funkcji rzeczywistej $F(\omega_1, \omega_2) = F_2(\omega_1, \omega_2) - iF_1(\omega_1, \omega_2)$ mamy

$$F(\omega_1, \omega_2) = \frac{b}{4} \left[\delta\left(\omega_1 - \sigma_S - \frac{J}{2}\right) - \delta\left(\omega_1 - \sigma_S + \frac{J}{2}\right) \right] \left[\delta\left(\omega_2 - \sigma_I - \frac{J}{2}\right) - \delta\left(\omega_2 - \sigma_I + \frac{J}{2}\right) \right]. \quad (7.59)$$

Wykres dwuwymiarowego widma (7.59) jest przedstawiony na rys.7.10.

Ze wzoru (7.59) i rys.7.10 widać, że dodatnie linie 2D widma, tj. linie mające znaki + we wzorze (7.59) i na rys. 7.10, mają częstotści

$$\omega_1 = \sigma_S \pm \frac{J}{2}, \quad \omega_2 = \sigma_I \pm \frac{J}{2} .$$

Ujemne znaki mają linie spowodowane sprzężeniem jąder I i S . Częstości tych korelacyjnych linii wynoszą

$$\omega_1 = \sigma_S \pm \frac{J}{2}, \quad \omega_2 = \sigma_I \mp \frac{J}{2} .$$

Zauważmy, że jeżeli $J = 0$, to ujemne i dodatnie linie pokrywają się i wypadkowe natężenia linii będą zerowe. A więc nie sprzężone jądra nie będą miały rezonansowych linii w 2D widmach *COSY*.

Rozpatrzmy teraz ogólny przypadek, kiedy jądro I jest sprzężone z kilkoma jądrami S , przesunięcia chemiczne których są różne. Hamiltonian układu ma postać

$$\hat{H}_{od}^{(0)} = \sigma_I \hat{I}_z + \sum_{\alpha} \left(\sigma_{S\alpha} + J_{\alpha} \hat{S}_{\alpha z} \hat{I}_z \right) . \quad (7.60)$$

Postępując dokładnie tak samo, jak w § 7.4.1, dla sumy sygnałów $F_1(\tau, t)$ i $F_2(\tau, t)$ znajdziemy

$$F(\tau, t) = b \sum_{\alpha} \left[\exp(i\sigma_I t) \sin\left(\frac{J_{\alpha} t}{2}\right) \prod_{\beta \neq \alpha} \cos\left(\frac{J_{\beta} t}{2}\right) \exp(i\sigma_{S\alpha} \tau) \sin\left(\frac{J_{\alpha} \tau}{2}\right) \right] . \quad (7.61)$$

Po transformacji Fouriera funkcji (7.61) otrzymujemy, że dodatnie linie mają częstości

$$\omega_1 = \sigma_{S\alpha} \pm \frac{1}{2} J_{\alpha}, \quad \omega_2 = \sigma_I \pm \frac{1}{2} J_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} \varepsilon_{\beta} J_{\beta} . \quad (7.62)$$

Tu wielkości ε_{β} przyjmują wartości ± 1 .

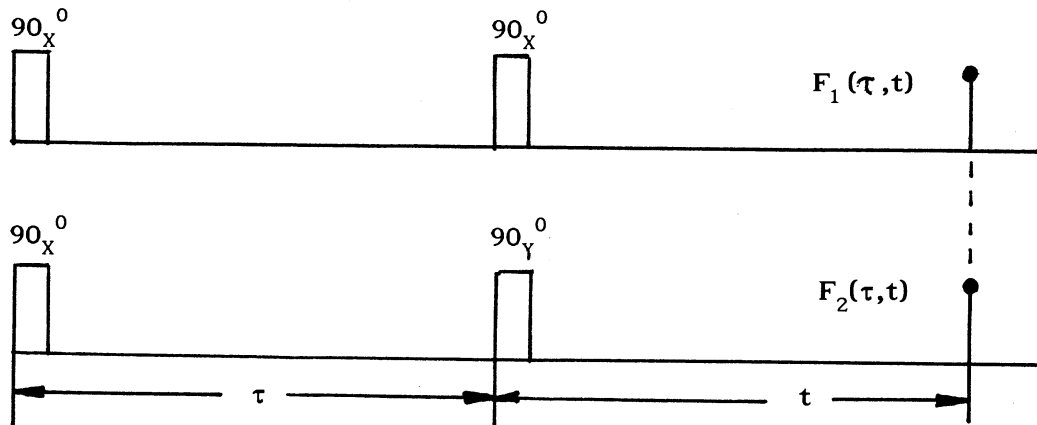
Korelacyjne, ujemne linie mają częstości

$$\omega_1 = \sigma_{S\alpha} \pm \frac{1}{2} J_{\alpha}, \quad \omega_2 = \sigma_I \mp \frac{1}{2} J_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} \varepsilon_{\beta} J_{\beta} . \quad (7.63)$$

Ćwiczenia do § 7.4.2

1. Udowodnić wzory (7.57) i (7.58).
2. Wyprowadzić wzór (7.61).
3. Udowodnić wzory (7.62) i (7.63).

4. Stosując wzory (7.62) i (7.63) narysować wykresy 2D widm *COSY* jądra ^{13}C w grupach CH_2 i CH_3 .
5. W homojądrowej spektroskopii *COSY* podstawowymi są dwie sekwencje impulsów [7.1, 7.2]:



Rys.7.11. Sekwencje impulsów w homojądrowej spektroskopii *COSY*

Wykazać, że dla dwuspinowego homojądrowego układu, hamiltonian którego wynosi

$$\hat{H}_{od}^{(0)} = \sigma_{1I} \hat{I}_{1z} + \sigma_{2I} \hat{I}_{2z} + J \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} ,$$

wypadkowy sygnał MRJ jest równy

$$F(\tau, t) = \exp(i\sigma_{1I}t) \cos\left(\frac{Jt}{2}\right) \exp(i\sigma_{1I}\tau) \cos\left(\frac{J\tau}{2}\right) + \exp(i\sigma_{1I}t) \sin\left(\frac{Jt}{2}\right) \exp(i\sigma_{2I}\tau) \sin\left(\frac{J\tau}{2}\right) .$$

6. Stosując wynik ćwiczenia 5 pokazać, że 2D widmo *COSY* homojądrowego układu zawiera cztery dodatnie linie

$$\omega_1 = \sigma_{1I} \pm \frac{J}{2}, \quad \omega_2 = \sigma_{1I} \pm \frac{J}{2} ,$$

$$\omega_1 = \sigma_{1I} \pm \frac{J}{2}, \quad \omega_2 = \sigma_{1I} \mp \frac{J}{2}$$

i cztery linii korelacyjne, dwie z których o częstości

$$\omega_1 = \sigma_{2I} \pm \frac{J}{2}, \quad \omega_2 = \sigma_{1I} \mp \frac{J}{2} ,$$

mają dodatnie natężenia, a dwie pozostałe o częstości

$$\omega_1 = \sigma_{2I} \pm \frac{J}{2}, \quad \omega_2 = \sigma_{1I} \pm \frac{J}{2}$$

mają ujemne natężenia.