

ROZDZIAŁ 8

WIELOKWANTOWA SPEKTROSKOPIA MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO

8.1. Magnetyczne właściwości jąder

W impulsowej spektroskopii sygnał MRJ indukuje poprzeczna składowa wektora namagnesowania \vec{M}_\perp , tj. składowa prostopadła do kierunku wektora stałego zewnętrznego pola \vec{B}_0 . Zwykle oś z wybieramy wzdłuż wektora \vec{B}_0 , a więc dla sygnału MRJ, jak wynika z rozdziałów 5 i 6, możemy zapisać

$$F(t) \sim \text{Tr}[\hat{\rho}(t) \cdot \hat{I}_+], \quad (8.1)$$

gdzie $\hat{\rho}(t)$ - operator macierzy gęstości układu w chwili t .

W magnetycznym rezonansie stany układu w bardzo dobrym przybliżeniu możemy opisać za pomocą wypadkowej liczby kwantowej M

$$M = m_1 + m_2 + \dots + m_N, \quad (8.2)$$

gdzie m_i - liczba kwantowa, definiująca orientację spinu i - tego jądra. Na przykład, dwuspinowy układ ($N = 2$) o $I_1 = I_2 = 1/2$ ma cztery stany

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |1/2, 1/2\rangle, \\ |0\rangle_I &= |-1/2, 1/2\rangle, \quad |0\rangle_{II} = |1/2, -1/2\rangle, \\ |-1\rangle &= |-1/2, -1/2\rangle. \end{aligned}$$

Stan z $M = 0$ jest dwukrotnie zdegenerowany, natomiast stany $|\pm 1\rangle$ nie są zdegenerowane. W przypadku trójspinowego układu ($N = 3$) istnieją cztery stany (rys.8.1), przy czym stany $|\pm 1/2\rangle$ są trójкратно zdegenerowane.

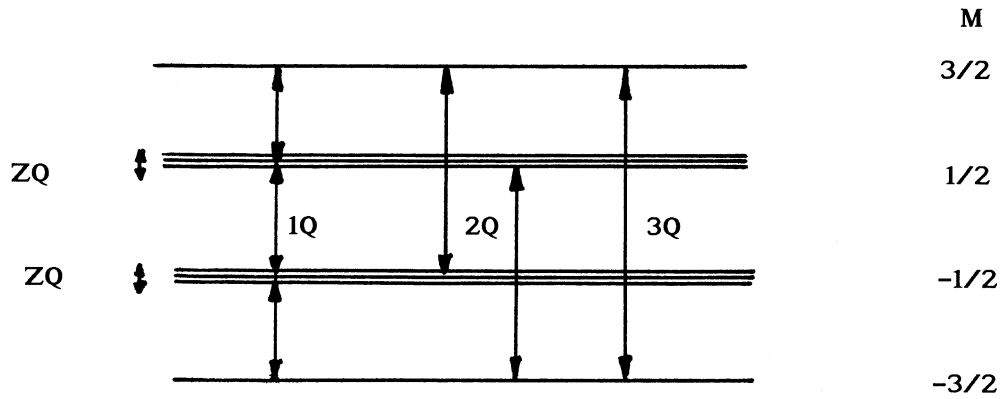
Dla układu trójspinowego macierz gęstości $\langle M_1 | \hat{\rho}(t) | M_2 \rangle$ ma w ogólnym przypadku niezerowe macierzowe elementy, dla których

$$\Delta M = M_2 - M_1 = 0 - \text{zerokwantowa koherencja (ZQ)},$$

$$\Delta M = M_2 - M_1 = \pm 1 - \text{jednokwantowa koherencja (1Q)},$$

$$\Delta M = M_2 - M_1 = \pm 2 - \text{dwukwantowa koherencja (2Q)},$$

$$\Delta M = M_2 - M_1 = \pm 3 - \text{trójkwantowa koherencja (3Q)}.$$



Rys.8.1. Schemat poziomów energetycznych układu trójspinowego w Silnym zewnętrznym polu magnetycznym B_0

Jeżeli operator macierzy gęstości układu zawiera niezerowe elementy macierzowe o $\Delta M = \pm k$, to mówi się, że układ spinowy ma k - kwantową koherencję [8.1 – 8.6]. A więc, na przykład w układzie trójspinowym mogą istnieć zero-, jedno-, dwu- i trójkwantowe koherencje stanów (rys.8.1).

Wszystkie elementy macierzowe operatora $\hat{\rho}(t)$ zawierają ważną informację o oddziaływaniach i różnych procesach istniejących w układzie. Jednak, jak wynika ze wzoru (8.1), bezpośrednio zarejestrować metodą MRJ można tylko jednokwantową koherencję. Istotnie, ponieważ operator \hat{I}_+ ma niezerowe elementy macierzowe $\langle M+1 | \hat{I}_+ | M \rangle$, to w sygnał MRJ, zgodnie z (8.1), będą dawać wkład tylko elementy macierzowe operatora $\hat{\rho}(t)$, dla których $\Delta M = \pm 1$, tj. elementy z jednokwantową koherencją. Mimo to w ostatnich latach opracowano wiele różnych metod rejestracji wielokwantowych koherencji w układach spinowych, które noszą nazwę wielokwantowej spektroskopii MRJ [8.1 – 8.6].

Wszystkie metody wielokwantowej spektroskopii zawierają cztery okresy:

1. Formowanie k - kwantowej koherencji,
2. Ewolucja k - kwantowej koherencji,
3. Przekształcenie k - kwantowej koherencji w jednokwantową koherencję,

4. Rejestracja sygnału MRJ.

Ćwiczenia do § 8.1

1. Uzasadnić twierdzenie, że w magnetycznym rezonansie stany układu w bardzo dobrym przybliżeniu możemy opisać za pomocą wypadkowej liczby kwantowej M .
2. Dla układu czterospinowego jąder o spinach $I_1 = I_2 = I_3 = I_4 = 1/2$ obliczyć stopień zdegenerowania poszczególnych stanów.
3. Dla układów dwuspinowego i trójspinowego obliczyć liczbę macierzowych elementów operatora macierzy gęstości opisujących zero-, jedno-, dwu- i trójkwantową koherencję.

8.2. Formowanie wielokwantowej koherencji

8.2.1. Dwuimpulsowa sekwencja $90_x^0 - \tau_p - 90_x^0$

Obecnie istnieje wiele różnych metod wytwarzania wielokwantowej koherencji stanów w układach spinowych [8.1 – 8.6]. Rozważymy tylko niektóre z tych metod i zaczniemy od dwuimpulsowej sekwencji COSY (rys.7.11).

Dla uproszczenia rozważmy homojądrowy układ spinów, hamiltonian którego w wirującym układzie współrzędnych wynosi

$$\hat{H}_{od}^{(0)} = \sum_i \sigma_i \hat{I}_{iz} + \sum_{i,j} J_{ij} \hat{I}_{iz} \hat{I}_{jz} . \quad (8.3)$$

Po działaniu pierwszego 90_x^0 - impulsu na układ operator macierzy gęstości przyjmuje postać

$$\hat{\rho}(0) \sim \sum_i \hat{I}_{iy} . \quad (8.4)$$

W chwili τ_p (τ_p - odległość między impulsami) dla operatora macierzy gęstości mamy

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(\tau_p) &\sim \sum_i \exp(-i\hat{H}_{od}^{(0)}\tau_p) \cdot \hat{I}_{iy} \cdot \exp(i\hat{H}_{od}^{(0)}\tau_p) = \\ &= \sum_i \left[\hat{I}_{iy} \cos\left(\sigma_i + \sum_j J_{ij} \hat{I}_{jz}\right)\tau_p - \hat{I}_{ix} \sin\left(\sigma_i + \sum_j J_{ij} \hat{I}_{jz}\right)\tau_p \right] . \end{aligned} \quad (8.5)$$

Pokażemy, że operator macierzy gęstości (8.6) zawiera elementy macierzowe $\langle M_1 | \hat{\rho}(\tau_p) | M_2 \rangle$ z dowolnym $\Delta M = M_1 - M_2$. Rozpatrzmy drugi wyraz we wzorze (8.6) i zapiszmy ten wyraz w postaci

$$\begin{aligned} & \hat{I}_{ix} \sin\left(\sigma_i + \sum_j J_{ij} \hat{I}_{jy}\right) \tau_p = \\ & = -\frac{i}{2} \hat{I}_{ix} \left[\exp(i\sigma_i \tau_p) \prod_j \exp(iJ_{ij} \hat{I}_{jy} \tau_p) - \exp(-i\sigma_i \tau_p) \prod_j \exp(-iJ_{ij} \hat{I}_{jy} \tau_p) \right]. \end{aligned} \quad (8.7)$$

We wzorze (8.7) rozpatrzmy znów tylko drugi wyraz

$$\frac{i}{2} \hat{I}_{ix} \exp(-i\sigma_i \tau_p) \prod_j \exp(-iJ_{ij} \hat{I}_{jy} \tau_p). \quad (8.8)$$

Stosując tożsamość (patrz (7.43) i (7.44))

$$\exp(i\gamma \hat{I}_y) = \cos\left(\frac{\gamma}{2}\right) + 2i\hat{I}_y \sin\left(\frac{\gamma}{2}\right), \quad (8.9)$$

ze wzoru (8.8) otrzymujemy

$$\frac{i}{2} \hat{I}_{ix} \exp(-i\sigma_i \tau_p) \prod_j \left[\cos\left(\frac{J_{ij}}{2} \tau_p\right) + 2i\hat{I}_{jy} \sin\left(\frac{J_{ij}}{2} \tau_p\right) \right]. \quad (8.10)$$

Niech układ spinowy zawiera trzy jądra (układ trójspinowy). Wtedy ze wzoru (8.10) mamy (wskaźnik $i = 1$)

$$\begin{aligned} & \frac{i}{2} \hat{I}_{ix} \exp(-i\sigma_i \tau_p) \times \\ & \times \left[\cos\left(\frac{J_{12}}{2} \tau_p\right) + 2i\hat{I}_{2y} \sin\left(\frac{J_{12}}{2} \tau_p\right) \right] \cdot \left[\cos\left(\frac{J_{13}}{2} \tau_p\right) + 2i\hat{I}_{3y} \sin\left(\frac{J_{13}}{2} \tau_p\right) \right]. \end{aligned} \quad (8.11)$$

Ze wzoru (8.11) widać, że operator macierzy gęstości $\hat{\rho}(\tau_p)$ zawiera następujące operatory spinowe

$$\hat{I}_{1x} = \frac{1}{2} (\hat{I}_{1+} + \hat{I}_{1-}), \quad (8.12)$$

$$\hat{I}_{1x} \hat{I}_{2y} = -\frac{i}{4} (\hat{I}_{1+} \hat{I}_{2+} + \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+} - \hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-}), \quad (8.13)$$

$$\hat{I}_{1x} \hat{I}_{3y} = -\frac{i}{4} (\hat{I}_{1+} \hat{I}_{3+} + \hat{I}_{1-} \hat{I}_{3-} + \hat{I}_{1-} \hat{I}_{3+} - \hat{I}_{1+} \hat{I}_{3-}), \quad (8.14)$$

$$\hat{I}_{1x} \hat{I}_{2y} \hat{I}_{3y} = -\frac{1}{8} (\hat{I}_{1+} \hat{I}_{2+} \hat{I}_{3+} - \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2-} \hat{I}_{3-} + \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+} \hat{I}_{3+} - \hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} \hat{I}_{3-} - \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+} \hat{I}_{3-} + \hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} \hat{I}_{3+}). \quad (8.15)$$

Operator spinowy (8.12) ma niezerowe tylko elementy macierzowe, dla których $\Delta M = \pm 1$, a więc ten operator spinowy opisuje istniejącą w układzie spinowym jednokwantową koherencję. Operatory (8.13) i (8.14) zawierają dwukwantowe operatory

$$\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2+}, \quad \hat{I}_{1+}\hat{I}_{3+}, \quad \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2-}, \quad \hat{I}_{1-}\hat{I}_{3-},$$

i zerokwantowe operatory

$$\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-}, \quad \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+}, \quad \hat{I}_{1+}\hat{I}_{3-}, \quad \hat{I}_{1-}\hat{I}_{3+},$$

a więc operatory (8.13) i (8.14) opisują dwukwantową i zerokwantową koherencję stanów układu spinowego.

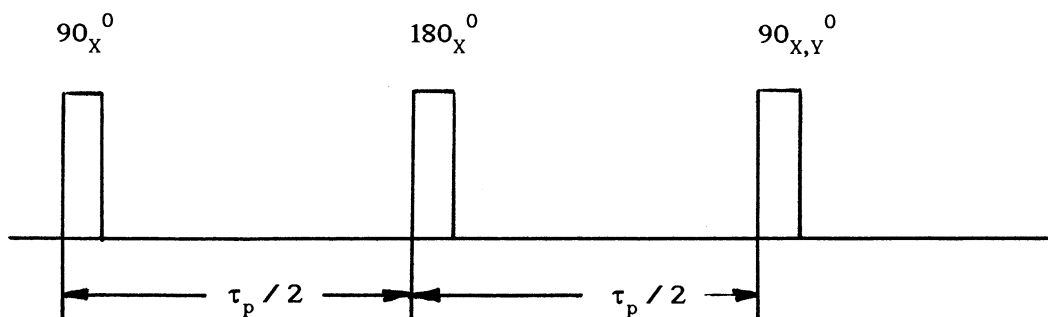
Operator (8.15) opisuje jednokwantową koherencję i trójkwantową koherencję. Trójkwantową koherencję, jak widać ze wzoru (8.15), opisują operatory

$$\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2+}\hat{I}_{3+}, \quad \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2-}\hat{I}_{3-}.$$

W podobny sposób można przekonać się, że w układzie spinowym zawierającym N jąder (spiny poszczególnych jąder są równe $1/2$), sekwencja dwuimpulsowa $90_x^0 - \tau_p - 90_{x,y}^0$ wytwarza wszystkie możliwe wielokwantowe koherencje stanów: od zerokwantowej koherencji do N - kwantowej koherencji.

Ćwiczenie do § 8.2.1

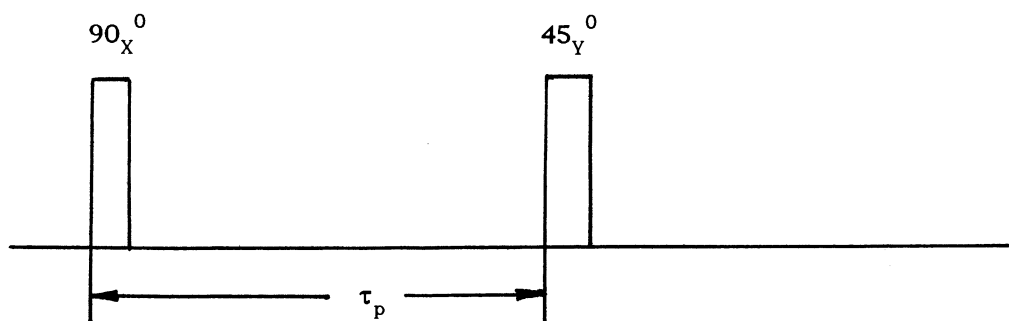
Dla wytwarzania parzystych ($ZQ, 2Q, 4Q$ itd.) albo nieparzystych ($1Q, 3Q, 5Q$ itd.) wielokwantowych koherencji stanów stosuje się impulsowe sekwencje zawierające trzy impulsy [8.1, 8.2]



Wykazać, że sekwencja impulsów $90_x^0 - \tau_p/2 - 180_x^0 - \tau_p/2 - 90_x^0$ wytwarza w układzie spinowym tylko parzyste wielokwantowe koherencje stanów. Natomiast sekwencja impulsów $90_x^0 - \tau_p/2 - 180_x^0 - \tau_p/2 - 90_y^0$ wytwarza nieparzyste wielokwantowe koherencje stanów.

8.2.2. Sekwencja Jeenera - Broekaerta

Rozpatrzmy jeszcze jedną sekwencję impulsów, za pomocą której można formować wielokwantowe koherencje w układach spinowych z dipolowymi i kwadrupolowymi oddziaływaniami (rys.8.2). W sekwencji Jeenera-Broekaerta, w odróżnieniu od sekwencji *COSY* (patrz rys.7.11), drugi impuls jest impulsem 45_y^0 .



Rys.8.2. Sekwencja impulsów Jeenera-Broekaerta [8.1, 8.2]

Rozważmy dla uproszczenia homojądrowy układ zawierający dwa jądra. Jak widzieliśmy w §6.3.3 hamiltonian oddziaływania dipolowego izolowanego układu dwuspinowego możemy zapisać w postaci (patrz (6.111))

$$\hat{H}_d^{(0)} = \frac{1}{2} a \cdot [3\hat{I}_z^2 - I(I+1)] . \quad (8.16)$$

Tu I - wypadkowy spin układu ($I = 1$).

Zauważmy, że hamiltonian (8.16) ma postać taką samą, jak hamiltonian jądra kwadrupolowego o spinie $I = 1$ (patrz wzór (4.205)).

Stosując wyniki § 6.3.3 zapiszmy operator macierzy gęstości układu w chwili τ (do działania na układ drugim impulsem) w postaci

$$\rho(\tau) \sim G_0^{(0)}(\tau) \cdot \hat{I}_y - \frac{1}{\Omega_0} \frac{dG_0^{(0)}(\tau)}{d\tau} [\hat{I}_x \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_x] , \quad (8.17)$$

gdzie, zgodnie z (6.116), $\Omega_0 = 3a/2$, a $G_0^{(0)}(\tau)$ - funkcja opisująca sygnał precesji swobodnej układu dwuspinowego.

Operator macierzy gęstości po działaniu drugiego β_y^0 impulsu łatwo obliczyć, uwzględniając związki (3.77)

$$\begin{aligned} \rho(\tau_p) \sim G_0^{(0)}(\tau_p) \cdot \hat{I}_y + \frac{1}{\Omega_0} \frac{dG_0^{(0)}(\tau_p)}{d\tau_p} \sin 2\beta \cdot \left[\hat{I}_z^2 - \frac{1}{4}(\hat{I}_+ \hat{I}_- + \hat{I}_- \hat{I}_+) \right] - \\ - \frac{1}{\Omega_0} \frac{dG_0^{(0)}(\tau_p)}{d\tau_p} \cos 2\beta \cdot (\hat{I}_x \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_x) - \frac{1}{4\Omega_0} \frac{dG_0^{(0)}(\tau_p)}{d\tau_p} \sin 2\beta \cdot (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2). \end{aligned} \quad (8.18)$$

Ze wzoru (8.18) wynika, że po działaniu na układ dwuspinowy sekwencją $90_x^0 - \tau_p - \beta_y^0$ w układzie spinowym zachodzi formowanie zero-, jedno- i dwukwantowej koherencji stanów. Jak widać z (8.18) zerokwantowa i dwukwantowa koherencje będą maksymalne, gdy $\beta = 45^0$. Zależności zerokwantowej i dwukwantowej koherencji od τ_p opisuje funkcja $dG_0^{(0)}(\tau)/d\tau$. Dla układu dwuspinowego (patrz wzór (5.115))

$$- \frac{1}{\Omega_0} \frac{dG_0^{(0)}(\tau_p)}{d\tau_p} = \sin(\Omega_0 \tau_p),$$

a więc zerokwantowa i dwukwantowa koherencje osiągają maksimum, gdy

$$\Omega_0 \tau_p = \frac{\pi}{2}.$$

Ćwiczenia do §8.2.2

1. Udowodnić wzory (8.77) i (8.18).
2. Wykazać, że dla jądra kwadrupolowego o spinie $I = 1$

$$\begin{aligned} \exp(ia\hat{I}_z^2\tau) \cdot \hat{I}_y \cdot \exp(-ia\hat{I}_z^2\tau) = \\ = \hat{I}_y \cos(a\tau) + (\hat{I}_x \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_x) \sin(a\tau), \end{aligned} \quad (8.19)$$

$$\begin{aligned} \exp(ia\hat{I}_z^2\tau) \cdot \hat{I}_x \cdot \exp(-ia\hat{I}_z^2\tau) = \\ = \hat{I}_x \cos(a\tau) - (\hat{I}_y \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_y) \sin(a\tau). \end{aligned} \quad (8.20)$$

Wskazówka: dla $I = 1$

$$[\hat{I}_z^2, \hat{I}_y] = -i(\hat{I}_x \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_x),$$

$$\left[\hat{I}_z^2, (\hat{I}_x \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_x) \right] = i(\hat{I}_z^2 \hat{I}_y + 2\hat{I}_z \hat{I}_y \hat{I}_z + \hat{I}_y \hat{I}_z^2) = i\hat{I}_y .$$

Stosując twierdzenie Banwella-Primasa (patrz §2.1.10) otrzymujemy wzór (8.19).

8.3. Ewolucja wielokwantowej koherencji

8.3.1. Swobodna ewolucja wielokwantowej koherencji

Po formowaniu w układzie spinowym wielokwantowej koherencji operator macierzy gęstości w chwili τ_p (τ_p - długość okresu formowania wielokwantowej koherencji) możemy zapisać symbolicznie w postaci

$$\hat{\rho}(\tau_p) = \sum_{k=0}^N \hat{\rho}_k(\tau_p) . \quad (8.21)$$

Tu przez $\hat{\rho}_k(\tau_p)$ oznaczyliśmy składowe operatora macierzy gęstości, które mają niezerowe tylko elementy macierzowe

$$\langle M | \hat{\rho}_k(\tau_p) | M \pm k \rangle \neq 0 . \quad (8.22)$$

Na przykład dla sekwencji Jeenera-Broekaerta (§8.2.2) i układu dwuspinowego mamy

$$\begin{aligned} \rho_0(\tau_p) &= \frac{1}{\Omega_0} \frac{dG_0^{(0)}(\tau_p)}{d\tau_p} \sin 2\beta \cdot \left[\hat{I}_z^2 - \frac{1}{4} (\hat{I}_+ \hat{I}_- + \hat{I}_- \hat{I}_+) \right] , \\ \rho_1(\tau_p) &= G_0^{(0)}(\tau_p) \cdot \hat{I}_y - \frac{1}{\Omega_0} \frac{dG_0^{(0)}(\tau_p)}{d\tau_p} \cos 2\beta \cdot [\hat{I}_x \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_x] , \\ \rho_2(\tau_p) &= -\frac{1}{4\Omega_0} \frac{dG_0^{(0)}(\tau_p)}{d\tau_p} \sin 2\beta \cdot (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) . \end{aligned} \quad (8.23)$$

Operator $\hat{\rho}_k$ opisuje więc k -kwantową koherencję stanów układu spinowego.

W okresie ewolucji ruch operatora macierzy gęstości opisuje równanie Liouville'a i w chwili τ (τ - długość okresu ewolucji) dla operatora macierzy gęstości mamy

$$\hat{\rho}(\tau_p + \tau) = \sum_{k=0}^N \exp(-i\hat{H}_{ew}\tau) \hat{\rho}_k(\tau_p) \exp(i\hat{H}_{ew}\tau) , \quad (8.24)$$

gdzie \hat{H}_{ew} - hamiltonian układu spinowego w okresie ewolucji.

Zwykle hamiltonian \hat{H}_{ew} komutuje z wypadkową zetową składową spinowego operatora

$$\left[\hat{H}_{ew}, \sum_{i=1}^N \hat{I}_{iz} \right] = 0 . \quad (8.25)$$

A więc operator \hat{H}_{ew} ma niezerowe elementy macierzowe $\langle M_1 | \hat{H}_{ew} | M_2 \rangle$ tylko między stanami, dla których $\Delta M = M_1 - M_2 = 0$. Stąd wynika, że w okresie ewolucji nie zachodzi mieszanie stanów o różnej koherencji.

W przypadku układu dwuspinowego

$$\hat{H}_{ew} = \hat{H}_d^{(0)} = \frac{1}{2} a \cdot [3\hat{I}_z^2 - I(I+1)] , \quad (8.26)$$

a operator macierzy gęstości $\hat{\rho}(\tau_p + \tau)$ ma następujące elementy macierzowe ($M = 1, 0, -1$)

$$\langle M | \hat{\rho}_0(\tau_p + \tau) | M \rangle = \langle M | \hat{\rho}_0(\tau_p) | M \rangle , \quad (8.27)$$

$$\langle M | \hat{\rho}_1(\tau_p + \tau) | M \pm 1 \rangle = \langle M | \hat{\rho}_1(\tau_p) | M \pm 1 \rangle \exp\left(\pm i \frac{3}{2} a \tau\right) , \quad (8.28)$$

$$\langle \pm 1 | \hat{\rho}_2(\tau_p + \tau) | \mp 1 \rangle = \langle \pm 1 | \hat{\rho}_2(\tau_p) | \mp 1 \rangle . \quad (8.29)$$

Ćwiczenia do § 8.3.1

1. Korzystając ze wzoru (8.6) wypisać operatory $\hat{\rho}_k(\tau_p)$ ($k = 0, 1, 2, 3$) dla układu trójspinowego ($I_1 = I_2 = I_3 = 1/2$).
2. Stosując wyniki pierwszego zadania obliczyć macierzowe elementy operatorów $\hat{\rho}_k(\tau_p + \tau)$ ($k = 0, 1, 2, 3$).

8.3.2. Separacja wielokwantowych koherencji różnego rzędu

Przypuśćmy, że w okresie ewolucji wartość stałego zewnętrznego pola magnetycznego B_0 zmienia się o ΔB . Wtedy hamiltonian spinowego układu w okresie ewolucji przyjmuje postać

$$\hat{H}_{ew}^{(1)} = -\gamma(\Delta B) \sum_{i=1}^N \hat{I}_{iz} + \hat{H}_{ew}^{(0)} , \quad (8.30)$$

gdzie $\hat{H}_{ew}^{(0)}$ - hamiltonian układu w wirującym układzie współrzędnych w przypadku gdy $\Delta B = 0$.

Uwzględniając (8.25), ze wzoru (8.24) dla operatora macierzy gęstości otrzymujemy

$$\hat{\rho}(\tau_p + \tau) = \sum_{k=0}^N e^{iy\Delta B \cdot \hat{I}_z \tau} \hat{\rho}_k^{(0)}(\tau_p + \tau) e^{-iy\Delta B \cdot \hat{I}_z \tau} . \quad (8.31)$$

Tu

$$\hat{\rho}_k^{(0)}(\tau_p + \tau) = \exp(-i\hat{H}_{ew}^{(0)}\tau) \hat{\rho}_k(\tau_p) \exp(i\hat{H}_{ew}^{(0)}\tau) \quad (8.32)$$

i

$$\hat{I}_z = \sum_{i=1}^N \hat{I}_{iz} . \quad (8.33)$$

Biorąc pod uwagę (8.22) znajdujemy, że elementy macierzowe operatora (8.31) są teraz równe

$$\langle M | \hat{\rho}(\tau_p + \tau) | M \pm k \rangle = \langle M | \hat{\rho}_k^{(0)}(\tau_p + \tau) | M \pm k \rangle \cdot e^{\mp k \Delta \omega \tau} , \quad (8.34)$$

gdzie $\Delta \omega = \gamma \Delta B$.

Ze wzoru (8.34) wynika, że przesunięcie wartości stałego pola o ΔB wywołuje przesunięcie częstości oscylacji k -kwantowej koherencji w wirującym układzie współrzędnych o $(\pm k \Delta \omega)$. Takie przesunięcie powoduje, po przekształceniu Fouriera rejestrowanego sygnału MRJ, przesunięcie linii odpowiadających k -kwantowej koherencji o $(\pm k \Delta \omega)$. Zatem zmieniając wartość pola stałego w okresie ewolucji możemy rozdzielić wielokwantowe koherencje różnego rzędu.

Do takiego samego wyniku dochodzimy, jeżeli zastosujemy impulsy radiowe, które w wirującym układzie współrzędnych są przyłożone nie wzdłuż osi x (albo y), a wzdłuż osi, która tworzy kąt φ z osią osi x (albo y). Istotnie, jeżeli na przykład w sekwencji *COSY* (patrz §8.2.1) impulsy 90_x^0 zamienić przez 90_φ^0 (tu φ - kąt między osią x wirującego układu współrzędnych i nową osią obrotu), to operator macierzy gęstości w chwili τ_p (tj. po działaniu na układ spinowy dwóch impulsów 90_φ^0) jest równy

$$\hat{\rho}(\tau_p) \sim \hat{R} \cdot \exp(-i\hat{H}_{od}^{(0)}\tau_p) \hat{R} \hat{\rho}(0) \hat{R}^{-1} \cdot \exp(i\hat{H}_{od}^{(0)}\tau_p) \hat{R}^{-1} , \quad (8.35)$$

gdzie zgodnie z wynikami rozdziału 3

$$\hat{R} = e^{-i\hat{I}_z\varphi} e^{-i\hat{I}_x\frac{\pi}{2}} e^{i\hat{I}_z\varphi}, \quad (8.36)$$

a $\hat{\rho}(0) \sim \hat{I}_z$ (patrz rozdział 4)

Ponieważ

$$[\hat{I}_z, \hat{H}_{od}^{(0)}] = 0,$$

ze wzoru (8.35) natychmiast otrzymujemy

$$\hat{\rho}(\tau_p) \sim e^{-i\hat{I}_z\varphi} \hat{\rho}^{(0)}(\tau_p) e^{i\hat{I}_z\varphi}, \quad (8.37)$$

gdzie przez $\hat{\rho}^{(0)}(\tau_p)$ oznaczyliśmy operator macierzy gęstości w przypadku, gdy impulsy 90° są skierowany wzdłuż osi x wirującego układu współrzędnych.

Uwzględniając, że $\hat{\rho}^{(0)}(\tau_p)$ możemy zapisać w postaci (8.21) znajdziemy dla macierzowych elementów operatora (8.21) następujący wzór

$$\langle M | \hat{\rho}(\tau_p) | M \pm k \rangle = \langle M | \hat{\rho}_k(\tau_p) | M \pm k \rangle e^{\mp ik\varphi}. \quad (8.38)$$

Ze wzoru (8.38) wynika, że przesunięcie fazowe impulsów radiowych wywołuje, jak i w przypadku przesunięcia wartości stałego pola, przesunięcie fazowe częstości oscylacji k -kwantowej koherencji o $\pm k\varphi$. Takie przesunięcie fazowe znów powoduje, po przekształceniu Fouriera rejestrowanego sygnału MRJ, rozdzielenie wielokwantowych koherencji różnego rzędu.

Ćwiczenie do § 8.3.2

Udowodnić wzory (8.31), (8.34), (8.36) i (8.38).

8.4. Rejestracja wielokwantowych koherencji

Zgodnie z (8.1) dla rejestracji wielokwantowej koherencji musimy przekształcić k -kwantową koherencję w jednokwantową koherencję. Wykażemy, że dla przekształcenia k -kwantowej koherencji w jednokwantową wystarczy w chwili τ zastosować tylko jeden impuls radiowy.

Rozważmy sekwencję Jeenera-Broekaerta $90_x^0 - \tau_p - 45_y^0$ i układ dwuspinowy z oddziaływaniem dipolowym (patrz § 8.2.2). Niech w chwili τ na układ dwuspinowy działa

impuls 45_y^0 . Stosując związki (3.77) ze wzoru (8.23) znajdziemy, że po działaniu na układ spinowy impulsem 45_y^0 operatory $\hat{\rho}_k$ przekształcają się w operatory

$$\rho_0(\tau + \tau_p) \rightarrow \frac{1}{4\Omega_0} \frac{dG_0^{(0)}(\tau_p)}{d\tau_p} \cdot [I(I+1) - 3\hat{I}_y^2 + 3(\hat{I}_x\hat{I}_z + \hat{I}_z\hat{I}_x)] , \quad (8.39)$$

$$\rho_2(\tau + \tau_p) \rightarrow \frac{1}{4\Omega_0} \frac{dG_0^{(0)}(\tau_p)}{d\tau_p} \cdot [-I(I+1) + 3\hat{I}_y^2 + 3(\hat{I}_x\hat{I}_z + \hat{I}_z\hat{I}_x)] . \quad (8.40)$$

Zgodnie z (8.1) rejestrowany sygnał MRJ definiuje wzór

$$F(\tau, t) \sim \text{Tr} \left[e^{-i\hat{H}_{od}^{(0)}t} \hat{\rho}(\tau + \tau_p) e^{i\hat{H}_{od}^{(0)}t} \hat{I}_+ \right] . \quad (8.41)$$

We wzorze (8.41) czas t liczymy od ostatniego impulsu 45_y^0 (rys.8.3).

Stosując wzory (8.19) i (8.20) i własności cykliczności operacji śladu (2.29), ze wzoru (8.41) otrzymujemy

$$\begin{aligned} F(\tau, t) &\sim \text{Tr} \left[\hat{\rho}(\tau + \tau_p) e^{i\hat{H}_{od}^{(0)}t} \hat{I}_+ e^{-i\hat{H}_{od}^{(0)}t} \right] = \\ &= \cos\left(\frac{3}{2}at\right) \text{Tr} \left[\hat{\rho}(\tau + \tau_p) \hat{I}_+ \right] + i \sin\left(\frac{3}{2}at\right) \text{Tr} \left[\hat{\rho}(\tau + \tau_p) (\hat{I}_+ \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_+) \right] . \end{aligned} \quad (8.42)$$

Biorąc pod uwagę (8.39) i (8.40), ze wzoru (8.42) mamy

$$\begin{aligned} F(\tau, t) &\sim i \sin\left(\frac{3}{2}at\right) \text{Tr} \left[\hat{\rho}_0(\tau + \tau_p) (\hat{I}_+ \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_+) \right] + \\ &+ i \sin\left(\frac{3}{2}at\right) \text{Tr} \left[\hat{\rho}_2(\tau + \tau_p) (\hat{I}_+ \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_+) \right] . \end{aligned} \quad (8.43)$$

Jeżeli dla separacji wielokwantowych koherencji stosujemy przesunięcie wartości stałego pola (albo przesunięcie fazowe impulsów radiowych), to zgodnie z wynikami § 8.3.2 dla rejestrowanego sygnału MRJ znajdujemy

$$F(\tau, t) \sim 3 \sin\left(\frac{3}{2}at\right) + \sin\left(\frac{3}{2}at\right) \exp(i2\Delta\omega\tau) . \quad (8.44)$$

Pierwszy wyraz w (8.44) pochodzi od istniejącej w okresie ewolucji zerokwantowej koherencji. Natomiast drugi wyraz pochodzi od istniejącej w okresie ewolucji dwukwantowej koherencji. Więc w przypadku sekwencji Jeenera-Broekaerta, stosując tylko jeden impuls

45°_y , możemy uwidocznić w okresie rejestracji istniejące w okresie ewolucji wielokwantowe koherencje różnego rzędu.

Ćwiczenia do § 8.4

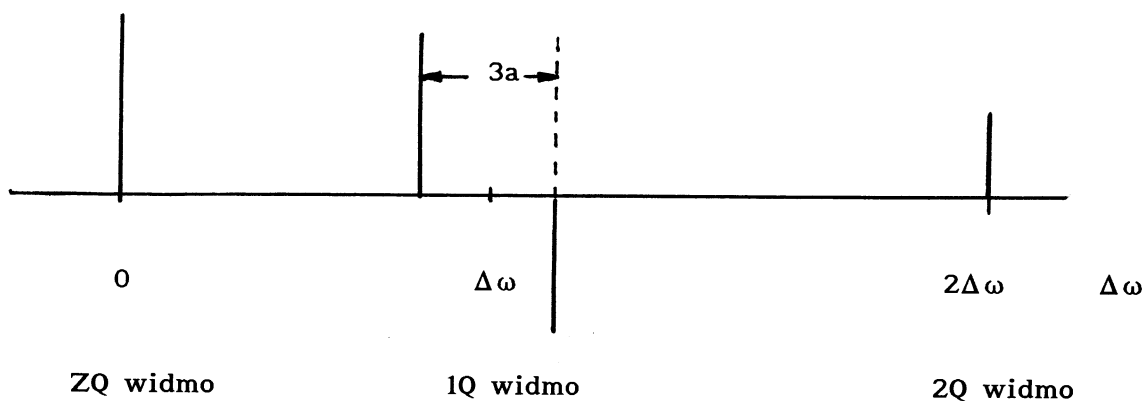
1. Udowodnić wzory (8.39) i (8.40).
2. Udowodnić wzory (8.43) i (8.44).
3. Stosując wyniki ćwiczenia 1 § 8.3.2 otrzymać wzór na sygnał MRJ, który powstaje po działaniu na układ trójspiniowy w chwili τ (rys.8.3) impulsu 90°_x .

8.5. Wielokwantowe widma MRJ

Wielokwantowe widma MRJ otrzymujemy po transformacji Fouriera sygnału $F(\tau, t)$ (8.41) względem τ (t, τ_p są wielkościami stałymi). Dla dwuspinowego układu po transformacji Fouriera sygnału (8.44) względem τ otrzymujemy

$$F(\omega_1, t) = 3 \sin\left(\frac{3}{2}at\right) \delta(\omega_1) + \sin\left(\frac{3}{2}at\right) \delta(\omega_1 - 2\Delta\omega) . \quad (8.45)$$

A więc zerokwantowe i dwukwantowe widma MRJ układu dwuspinowego z oddziaływaniem dipolowym zawierają po jednej linii (rys.8.3).



Rys.8.3. Wielokwantowe widma MRJ dwuspinowego układu

Po transformacji Fouriera sygnału (8.44) względem t otrzymujemy dwie linie, częstości których pokrywają się z częstościami linii jednowymiarowego widma MRJ rejestrowanego za pomocą metody fali ciągłej (rys.8.4)

$$F(\tau, \omega_2) \sim \left(3 + e^{i2\Delta\omega\tau}\right) \left[\delta\left(\omega_2 - \frac{3}{2}a\right) - \delta\left(\omega_2 + \frac{3}{2}a\right) \right].$$

Wielokwantowe widma MRJ mają znacznie prostszą postać niż jednokwantowe (jednowymiarowe) widmo, co z kolei znacznie ułatwia analizę jednowymiarowego widma MRJ i zwiększa dokładność pomiaru stałych hamiltonianu oddziaływań (stałych ekranowania, sprzężenia jąder, składowych tensorów dipolowego i kwadrupolowego oddziaływań). Wielokwantowa koherencja w układzie spinowym, w którym spiny poszczególnych jąder są równe $1/2$, powstaje wskutek oddziaływań między jądrami i jak widzieliśmy w § 8.1 na przykład w układzie dwuspinowym może powstać tylko zero-, jedno- i dwukwantowa koherencja stanów. Natomiast w przypadku układu trójspinowego (na przykład protony grupy CH_3) możliwa jest zero-, jedno-, dwu- i trójkwantowa koherencja stanów. Więc wielokwantowe widmo układu trójspinowego, w odróżnieniu od układu dwuspinowego, zawiera oprócz pasm zero-, jedno- i dwukwantowych jeszcze dodatkowe trójkwantowe pasmo. Zależność liczby obserwowanych wielokwantowych widm od liczby sprzężonych między sobą jąder pozwala ustalić, ile jąder zawierają grupy molekularne badanej substancji, co z kolei dostarcza ważnej informacji o chemicznej budowie próbki [8.1 – 8.6].

Ćwiczenie do § 8.5

Stosując wyniki zadania 3 § 8.4 obliczyć wielokwantowe widma MRJ układu trójspinowego.