

Wykład 10

10.1. Metody wieloimpulsowe zwięzania widm MRJ w ciałach stałych

Na poprzednim wykładzie widzieliśmy, że rotacja próbki wokół kąta magicznego wywołuje redukcję oddziaływań dipolowych w ciałach stałych. Oddziaływania dipolowe mogą być również zredukowane, jeśli na układ spinowy działa silne nierezonansowe ($\omega \neq \omega_0$) pole radiowe, dla którego

$$\Delta = \omega_0 - \omega = \frac{\omega_1}{\sqrt{2}} . \quad (10.1)$$

W tym przypadku, efektywne pole magnetyczne w wirującym układzie współrzędnych tworzy kąt magiczny ($\theta_{ef} = 55^{\circ}44'$) z osią z i wirujące wokół kąta magicznego momenty magnetyczne powodują redukcję oddziaływań dipolowych (patrz §5.1.2 skryptu). Niestety w przypadku, kiedy na układ spinowy działa silne pole radiowe nie istnieje możliwość zaobserwowania słabego sygnału magnetycznego rezonansu. Jeżeli jednak zamiast ciągle działającego na układ spinowy pola radiowego zastosować sekwencję impulsów, to między impulsami powstają „okna”, gdy nie działa pole radiowe i gdy możemy zarejestrować sygnał magnetycznego rezonansu. Obecnie istnieje kilka metod wieloimpulsowych, które pozwalają zredukować oddziaływania dipolowe w ciałach stałych. Rozpatrzmy metody wieloimpulsowe redukcji oddziaływań dipolowych na przykładzie sekwencji czterech impulsów 90° (rys. 10.1). Sekwencja ta nosi nazwę WHH-4 od nazwiska jej odkrywców – Waugha, Hubera i Haeberlena.

Niech w chwili $t = 0$ (punkt A na rys.10.1) operator macierzy gęstości w wirującym układzie współrzędnych ma postać

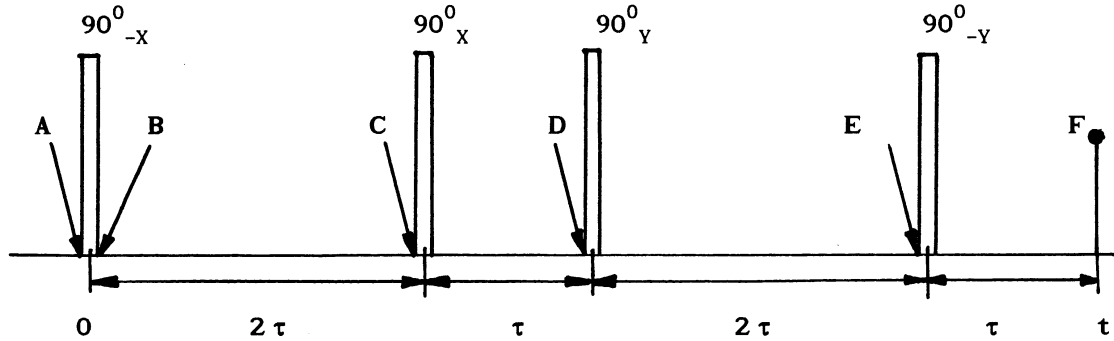
$$\rho_r(0) = \rho(0) . \quad (10.2)$$

Tu $\rho(0)$ - operator macierzy gęstości w laboratoryjnym układzie współrzędnych.

Po działaniu na układ spinowy pierwszym impulsem 90°_{-x} (wskaźnik $(-x)$ oznacza, że w wirującym układzie współrzędnych wektor indukcji pola radiowego \vec{B}_1 jest skierowany wzdłuż osi $-x$) macierz gęstości przyjmuje postać (punkt B na rys.10.1)

$$\rho_r(t_i) \sim \exp\left(-i\frac{\pi}{2}I_x\right)\rho_r(0)\exp\left(i\frac{\pi}{2}I_x\right) , \quad (10.3)$$

gdzie $t_i = (\pi/2)\omega_1$ i ω_1 - indukcja (w jednostkach częstości $\omega_1 = B_1/\gamma$) pola magnetycznego impulsu radiowego.



Rys.10.1. Sekwencja WHH-4 stosowana w ciałach stałych dla redukcji oddziaływań dipolowych

Następną ewolucję operatora macierzy gęstości w rotującym układzie współrzędnych opisuje równanie

$$i \frac{d\rho_r}{dt} = [H_{od}^{(0)}, \rho_r],$$

rozwiązaniem którego jest (punkt C na rys.10.1)

$$\rho_r(2\tau) \sim \exp(-2iH_{od}^{(0)}\tau) \rho_r(t_i) \exp(2iH_{od}^{(0)}\tau). \quad (10.4)$$

Po działaniu na układ spinowy drugim impulsem 90_x^0 operator macierzy gęstości w chwili 3τ (punkt D na rys.10.1) ma postać

$$\rho_r(3\tau) \sim \exp(-iH_{od}^{(0)}\tau) \exp\left(i\frac{\pi}{2}I_x\right) \rho_r(2\tau) \exp\left(-i\frac{\pi}{2}I_x\right) \exp(iH_{od}^{(0)}\tau). \quad (10.5)$$

Po działaniu na układ spinowy trzecim impulsem radiowym 90_y^0 operator macierzy gęstości w chwili 5τ (punkt E na rys.10.1) przyjmuje postać

$$\rho_r(5\tau) \sim \exp(-2iH_{od}^{(0)}\tau) \exp\left(i\frac{\pi}{2}I_y\right) \rho_r(3\tau) \exp\left(-i\frac{\pi}{2}I_y\right) \exp(2iH_{od}^{(0)}\tau). \quad (10.6)$$

Ostatni, czwarty impuls 90_{-y}^0 i następna swobodna ewolucja układu spinowego sprowadza operator macierzy gęstości do postaci (punkt F na rys.10.1)

$$\rho_r(6\tau) \sim \exp(-iH_{od}^{(0)}\tau) \exp\left(-i\frac{\pi}{2}I_y\right) \rho_r(5\tau) \exp\left(i\frac{\pi}{2}I_y\right) \exp(iH_{od}^{(0)}\tau). \quad (10.7)$$

Biorąc pod uwagę wzory (10.2) – (10.7), dla operatora macierzy gęstości w chwili 6τ otrzymujemy następujący wzór

$$\rho_r(6\tau) \sim \exp(-iH_{od}^{(0)}\tau) \exp[-2i(H_{od}^{(0)})_x\tau] \exp(-iH_{od}^{(0)}\tau) \exp[-2i(H_{od}^{(0)})_y\tau] \cdot \rho(0) \cdot \exp[2i(H_{od}^{(0)})_y\tau] \exp(iH_{od}^{(0)}\tau) \exp[2i(H_{od}^{(0)})_x\tau] \exp(iH_{od}^{(0)}\tau), \quad (10.8)$$

gdzie

$$(H_{od}^{(0)})_x = \exp\left(-i\frac{\pi}{2}I_y\right) H_{od}^{(0)} \exp\left(i\frac{\pi}{2}I_y\right), \quad (10.9)$$

$$(H_{od}^{(0)})_y = \exp\left(i\frac{\pi}{2}I_x\right) H_{od}^{(0)} \exp\left(i\frac{\pi}{2}I_x\right). \quad (10.10)$$

Założmy teraz, że

$$\varepsilon = \|\hat{H}_{od}^{(0)}\| \tau \ll 1. \quad (10.11)$$

Zostawiając we wzorze (10.8) tylko wyrazy proporcjonalne do ε , czyli stosując przybliżenie średniego Hamiltonianu otrzymujemy

$$\rho_r(6\tau) \sim \exp(-6i\tau \overline{H_1^{(0)}}) \rho(0) \exp(6i\tau \overline{H_1^{(0)}}), \quad (10.12)$$

gdzie

$$\overline{H_1^{(0)}} = \frac{1}{3} [H_{od}^{(0)} + (H_{od}^{(0)})_x + (H_{od}^{(0)})_y]. \quad (10.13)$$

Rozważmy teraz przypadek, kiedy hamiltonian oddziaływania układu spinowego $H_{od}^{(0)}$ jest sumą Hamiltonianów oddziaływań dipolowego i przesunięcia chemicznego

$$H_{od}^{(0)} = H_d^{(0)} + H_{pc}^{(0)}. \quad (10.14)$$

We wzorze (10.14) Hamiltonian $\hat{H}_d^{(0)}$ ma postać

$$H_d^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{i>j} D_{zz}^{ij} (2\hat{I}_{iz}\hat{I}_{jz} - \hat{I}_{iyy}\hat{I}_{jy} - \hat{I}_{ix}\hat{I}_{jx}),$$

a Hamiltonian $\hat{H}_{pc}^{(0)}$ ma postać

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

Zwykle w ciałach stałych

$$\|H_{pc}^{(0)}\| \ll \|H_d^{(0)}\| . \quad (10.15)$$

$$\text{Tu } \|H_d^{(0)}\| = \sqrt{\text{Tr}(H_d^{(0)})^2} \text{ i } \|H_{pc}^{(0)}\| = \sqrt{\text{Tr}(H_{pc}^{(0)})^2} .$$

Podstawiając (10.14) do wzorów (10.9) i (10.10) otrzymujemy

$$(H_d^{(0)})_x = \frac{1}{2} \sum_{i>j} D_{zz}^{ij} (2I_{ix}I_{jx} - I_{iy}I_{jy} - I_{iz}I_{jz}) , \quad (10.16)$$

$$(H_d^{(0)})_y = \frac{1}{2} \sum_{i>j} D_{zz}^{ij} (2I_{iy}I_{jy} - I_{ix}I_{jx} - I_{iz}I_{jz}) , \quad (10.17)$$

$$(H_{pc}^{(0)})_x = \omega_0 \sum_{i=1}^N \sigma_{zz}^i I_{ix} , \quad (10.18)$$

$$(H_{pc}^{(0)})_y = \omega_0 \sum_{i=1}^N \sigma_{zz}^i I_{iy} . \quad (10.19)$$

Biorąc pod uwagę wzory (10.16) – (10.19) znajdujemy

$$H_d^{(0)} + (H_d^{(0)})_x + (H_d^{(0)})_y = 0 , \quad (10.20)$$

$$H_{pc}^{(0)} + (H_{pc}^{(0)})_x + (H_{pc}^{(0)})_y = \omega_0 \sum_{i=1}^N \sigma_{zz}^i (I_{ix} + I_{iy} + I_{iz}) . \quad (10.21)$$

A więc średni Hamiltonian $\overline{H_1^{(0)}}$ sekwencji impulsowej WHH-4 ma postać

$$\overline{H_1^{(0)}} = \overline{H_{pc}^{(0)}} = \frac{1}{3} \omega_0 \sum_{i=1}^N \sigma_{zz}^i (I_{ix} + I_{iy} + I_{iz}) \quad (10.22)$$

i nie zawiera oddziaływań dipolowych.

Fizyczny sens Hamiltonianu (10.22) łatwo zrozumieć, jeżeli wprowadzić w wirującym układzie współrzędnych wektory $\vec{\omega}_{ef}^i$ ze składowymi

$$(\omega_{ef}^i)_x = (\omega_{ef}^i)_y = (\omega_{ef}^i)_z = \frac{1}{\sqrt{3}} |\vec{\omega}_{ef}^i| = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{\omega_0 \sigma_{zz}^i}{\sqrt{3}} \right) . \quad (10.23)$$

Wtedy wzór (10.22) możemy zapisać w postaci sumy iloczynów skalarnych wektorów $\vec{\omega}_{ef}^i$ i

\vec{I}_i (\vec{I}_i -wektor spinowy i -tego jądra)

$$\overline{H_1^{(0)}} = \sum_{i=1}^N (\vec{\omega}_{ef}^i \cdot \vec{I}_i) . \quad (10.24)$$

Ze wzoru (10.24) widać, że każdy wyraz średniego hamiltonianu opisuje w wirującym układzie współrzędnych precesję wektora spinowego \hat{I}_i wokół efektywnego pola magnetycznego $\vec{\omega}_{ef}^i$ z częstością

$$\omega_{ef}^i = \frac{1}{\sqrt{3}} \omega_0 \sigma_{zz}^i . \quad (10.25)$$

Zgodnie z (10.23) pole efektywne tworzy kąt magiczny z osią z wirującego układu współrzędnych.

Załóżmy teraz, że w chwili $t = 0$

$$\rho(0) \sim I_y . \quad (10.26)$$

Stan początkowy (10.26) możemy osiągnąć, jeżeli przed działaniem na układ spinowy sekwencją WHH-4 zadziałamy na układ spinowy, znajdujący się w stanie równowagi termicznej, impulsem 90_x^0 .

Biorąc pod uwagę (10.26) i (10.12) dla amplitudy sygnału MRJ rejestrowanego w chwili $t = 6\tau$ (punkt F na rys.10.1) otrzymujemy

$$G_0(t) \sim Tr \left[\exp(-i\overline{H_1^{(0)}}t) I_y \exp(i\overline{H_1^{(0)}}t) \hat{I}_+ \right] . \quad (10.27)$$

Po podstawieniu (10.25) do wzoru (10.27) znajdujemy

$$G_0(t) \sim \sum_{i=1}^N Tr \left[\exp\left(-i\omega_0 \frac{\sigma_{zz}^i}{\sqrt{3}} I_{iz_1} t\right) I_{iy} \exp\left(i\omega_0 \frac{\sigma_{zz}^i}{\sqrt{3}} I_{iz_1} t\right) I_+ \right] . \quad (10.28)$$

We wzorze (10.28) I_{iz_1} jest rzutem wektora spinowego i -tego jądra na kierunek efektywnego pola $\vec{\omega}_{ef}^i$.

Można pokazać, że

$$G_0(t) \sim \sum_{i=1}^N \exp\left(-i\omega_0 \frac{\sigma_{zz}^i}{\sqrt{3}} t\right) . \quad (10.29)$$

A więc, mierząc amplitudę sygnału MRJ w punkcie F (rys.10.1) przy różnych wartościach τ otrzymujemy zbiór experimentalnych danych $G_0(t)$. Po transformacji Fouriera funkcji $G_0(t)$ znajdziemy widmo MRJ, które, zgodnie z (10.29), będzie zawierało linie o częstości

$$\omega_i = \omega_0 \left(1 + \frac{\sigma_{zz}^i}{\sqrt{3}} \right). \quad (10.30)$$

Podkreślmy tu, że odległości linii ω_i wysokiej rozdzielczości od częstości Larmora ω_0 są zmniejszone o współczynnik skalowy $(1/\sqrt{3})$.

Ze wzoru (10.30) wynika, że w odróżnieniu od spektroskopii MAS, która pozwala zmierzyć tylko izotropowe składowe tensorów przesunięcia chemicznego jąder, stosowanie sekwencji WHH-4 pozwala otrzymać informację o anizotropii tensorów przesunięcia chemicznego jąder w ciałach stałych, co z kolei dostarcza ważnej informacji o charakterze wiązań chemicznych próbki.

10.2. Rezonans podwójny. Rozsprzęganie spinów

Rozpatrzmy układ spinowy zawierający dwa rodzaje magnetycznych jąder: jądra I (współczynnik magnetogiryczny γ_I) i jądra S (współczynnik magnetogiryczny γ_S). Hamiltonian układu w przybliżeniu silnego zewnętrznego pola magnetycznego ma postać

$$H = -\omega_{0I}I_z - \omega_{0S}S_z + H_{II}^{(0)} + H_{SS}^{(0)} + H_{IS}^{(0)}. \quad (10.31)$$

We wzorze (10.31) $\omega_{0I} = \gamma_I B_0$, $\omega_{0S} = \gamma_S B_0$ (B_0 - indukcja stałego pola magnetycznego); $H_{II}^{(0)}$ - Hamiltonian oddziaływania jąder I ; $H_{SS}^{(0)}$ - Hamiltonian oddziaływania jąder S ; Hamiltonian $H_{IS}^{(0)}$ opisuje oddziaływania między jądrami I i S . Przybliżenie silnego pola magnetycznego B_0 oznacza, że

$$[\omega_{0I}I_z + \omega_{0S}S_z, H_{od}^{(0)}] = 0, \quad (10.32)$$

gdzie

$$H_{od}^{(0)} = H_{II}^{(0)} + H_{SS}^{(0)} + H_{IS}^{(0)}.$$

W stanie równowagi termicznej z otoczeniem operator macierzy gęstości układu w przybliżeniu wysokich temperatur ma postać

$$\rho(0) \sim \beta (\omega_{0I}I_z + \omega_{0S}S_z), \quad \beta = \frac{\hbar}{kT}. \quad (10.33)$$

Niech w chwili $t = 0$ na magnetyczne momenty jąder S działa impuls radiowy 90° . Przypuśćmy, że rezonansowa częstość ω_{0S} jąder S na tyle różni się od częstości ω_{0I} jąder I

, że wpływ pola radiowego o częstości ω_{0S} na ruch momentów magnetycznych jąder I możemy pominąć. Po działaniu na spiny S impulsem 90_S^0 , operator macierzy gęstości ma postać

$$\rho(t_i) \sim \beta (\omega_{0I} I_z + \omega_{0S} S_y) . \quad (10.34)$$

Tu t_i - szerokość impulsu 90_S^0 .

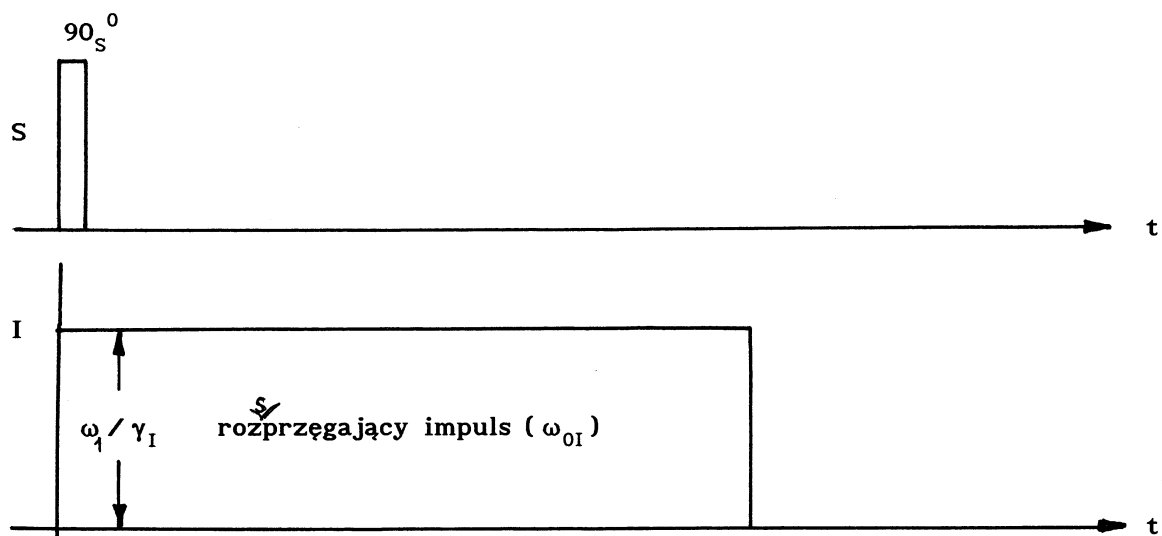
Niech teraz na magnetyczne momenty jąder I działa zmienne pole radiowe o częstości ω_{0I} (rys.10.2). W podwójnym rotującym (względem jąder I i jąder S) układzie odniesienia operator macierzy gęstości układu

$$\rho_r(t) = e^{-i\omega_{0S}t \cdot S_z} e^{-i\omega_{0I}t \cdot I_z} \rho(t) e^{i\omega_{0I}t \cdot I_z} e^{i\omega_{0S}t \cdot S_z} , \quad (10.35)$$

opisuje równanie

$$i \frac{d\rho_r}{dt} = -\omega_1 [I_x, \rho_r] + [H_{od}^{(0)}, \rho_r] . \quad (10.36)$$

Tu $\omega_1 = \gamma_I B_1$, B_1 - natężenie pola radiowego o częstości ω_{0I} .



Rys.10.2. Schemat eksperymentu rozsprzęgania spinów

Przypuśćmy, że Hamiltoniany oddziaływań $H_{II}^{(0)}$ i $H_{IS}^{(0)}$ są Hamiltonianami oddziaływania dipolowego

$$H_{II}^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{i>j} D_{zz}^{ij} (2I_{iz}I_{jz} - I_{ix}I_{jx} - I_{iy}I_{jy}) , \quad (10.37)$$

$$H_{IS}^{(0)} = \sum_{i,n} D_{zz}^{in} I_{iz} S_{nz} . \quad (10.38)$$

We wzorach (10.37) i (10.38) wskaźniki i, j numerują jądra I , a wskaźniki n - jądra S .

Ze wzoru (10.36) wynika, że jeżeli $\omega_1 \gg \|\hat{H}_{od}^{(0)}\|$, to efektywnym w Hamiltonianie $\hat{H}_{od}^{(0)}$ będzie tylko człon $\hat{H}_{SS}^{(0)}$, a zatem

$$\hat{\rho}_r(t) = e^{i\omega_1 t \cdot \hat{I}_x} e^{-i\hat{H}_{SS}^{(0)} t} \hat{\rho}_r(0) e^{i\hat{H}_{SS}^{(0)} t} e^{-i\omega_1 t \cdot \hat{I}_x} . \quad (10.39)$$

Podstawiając (10.39) do (10.35) otrzymujemy

$$\hat{\rho}(t) = \hat{A} \left(e^{-i\hat{H}_S t} \hat{\rho}(0) e^{i\hat{H}_S t} \right) \hat{A}^{-1} , \quad (10.40)$$

gdzie

$$\hat{A} = \exp(i\omega_{0I} t \cdot \hat{I}_z) \exp(i\omega_1 t \cdot \hat{I}_x)$$

i

$$\hat{H}_S = -\omega_{0S} \hat{S}_z + \hat{H}_{SS}^{(0)} . \quad (10.41)$$

Jeżeli cewka odbiornika rejestruje sygnał precesji swobodnej jąder S , tj. sygnał MRJ o częstości ω_{0S} , to amplituda sygnału

$$V(t) \sim \text{Tr} \left(\hat{\rho}(t) \hat{S}_+ \right) . \quad (10.42)$$

Po podstawieniu (10.40) do (10.42) znajdziemy

$$V(t) \sim G_{0S} = \frac{\text{Tr} \left(e^{-i\hat{H}_S t} \hat{S}_y e^{i\hat{H}_S t} \hat{S}_y \right)}{\text{Tr} \left(\hat{S}_y^2 \right)} . \quad (10.43)$$

Ze wzoru (10.43) wynika, że zanik rejestrowanego sygnału MRJ jąder S definiują tylko oddziaływania między momentami magnetycznymi jąder S . Oddziaływania między jądrami I i S (również oddziaływania między jądrami I) znikają. Zwykle jądrami I są jądra 1H , a jądrami S - jądra ^{13}C (albo inne jądra mające mniejsze współczynniki magnetogiryczne γ_S niż γ_I protonów i mniejsze rozpowszechnienie w przyrodzie). Silne oddziaływania między jądrami I i S znacznie komplikują interpretację widma MRJ jąder S . Zastosowanie więc metody rozsprzęgania impulsowego, tj. zastosowanie długiego silnego ($\omega_1 \gg \|\hat{H}_{od}^{(0)}\|$) rozsprzęgającego impulsu (w języku angielskim – decoupling pulse) o częstości ω_{0I}

wywołuje wyeliminowanie sprzężenia jąder I i S , co doprowadza do znacznego ułatwienia analizy widma MRJ jąder S .