

Wykład 15

WIELOKWANTOWA SPEKTROSKOPIA

15.1. Wielokwantowa koherencja

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 NMR możemy zapisać

$$F(t) \sim \text{Tr}[\rho(t) \cdot I_+], \quad (15.1)$$

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

W przypadku NMR kwadrupolowych jąder z $I > 1/2$ stany jądra w bardzo dobrym przybliżeniu możemy opisać za pomocą magnetycznej liczby kwantowej $m = -I, \dots, +I$. Natomiast stany układu spinów z $I = 1/2$ w bardzo dobrym przybliżeniu możemy opisać za pomocą wypadkowej liczby kwantowej M

$$M = m_1 + m_2 + \dots + m_N, \quad (15.2)$$

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

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

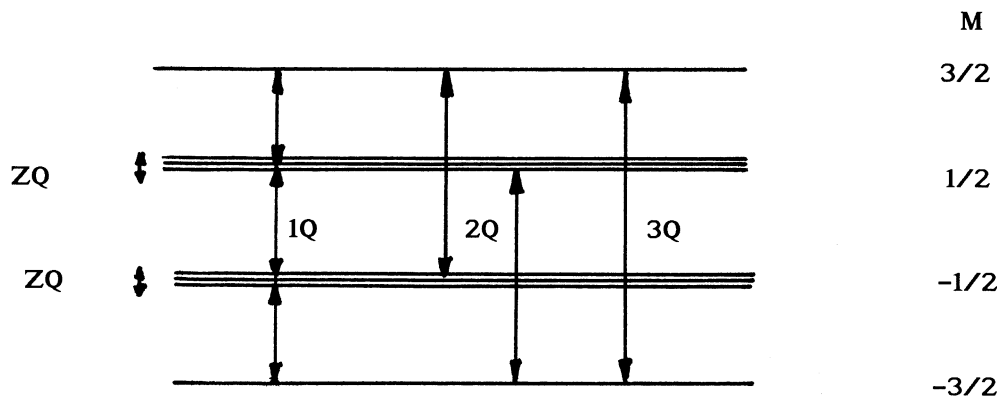
Stan z $M = 0$ jest dwukrotnie zdegenerowany, natomiast stany $|\pm 1\rangle$ nie są zdegenerowane. W przypadku trójspinowego układu ($N = 3$) istnieją cztery stany (rys.15.1), przy czym stany $|\pm 1/2\rangle$ są trójrotnie zdegenerowane.

W przypadku kwadrupolowego jądra z $I = 3/2$, oraz układu trójspinowego jąder z $I = 1/2$ macierz gęstości $\langle M_1 | \rho(t) | M_2 \rangle$ ma w ogólnym przypadku niezerowe macierzowe elementy, dla których

$$\begin{aligned} \Delta M = M_2 - M_1 = 0 & \text{ - zerokwantowa koherencja (ZQ) ,} \\ \Delta M = M_2 - M_1 = \pm 1 & \text{ - jednokwantowa koherencja (1Q) ,} \end{aligned}$$

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

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



Rys.15.1. 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. W przypadku układu spinów z $I = 1/2$ czasami mówią o koherencji k - spinowej. A więc, na przykład w układzie trójspinowym oraz jądra z $I = 3/2$ mogą istnieć zero-, jedno-, dwu- i trójspinowe koherencje stanów (rys.15.1).

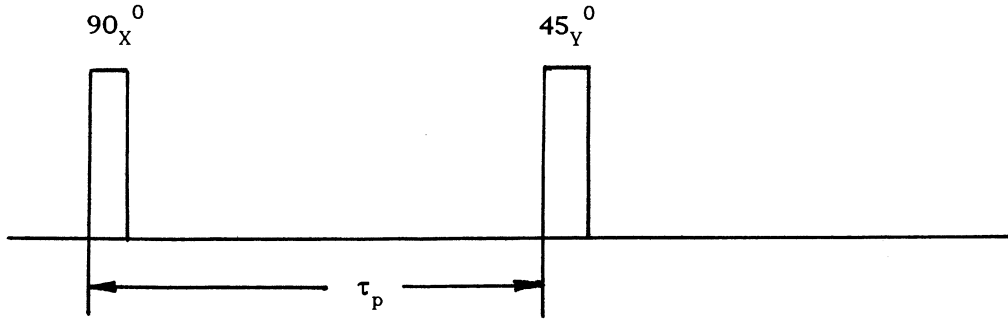
Wszystkie elementy macierzowe operatora $\rho(t)$ zawierają ważną informację o oddziaływaniach i różnych procesach istniejących w układzie. Jednak, jak wynika ze wzoru (15.1), bezpośrednio zarejestrować metodą MRJ można tylko jednokwantową koherencję. Istotnie, ponieważ operator I_+ ma niezerowe elementy macierzowe $\langle M+1 | I_+ | M \rangle$, to w sygnał MRJ, zgodnie z (15.1), będą dawać wkład tylko elementy macierzowe operatora $\rho(t)$, dla których $\Delta M = \pm 1$, tj. elementy z jednokwantową (albo jednospinową) koherencją. Mimo to w ostatnich latach opracowano wiele różnych metod rejestracji wielokwantowych koherencji w układach spinowych, które noszą nazwę wielokwantowej spektroskopii MRJ.

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.

15.2. Formowanie wielokwantowej koherencji. Sekwencja Jeenera - Broekaerta

Rozpatrzmy dwuimpulsową sekwencję impulsów, za pomocą której można formować wielokwantowe i wielospinową koherencje w układach spinowych z dipolowymi i kwadrupolowymi oddziaływaniami (rys.15.2). W sekwencji Jeenera-Broekaerta, pierwszy impuls jest impulsem 90_x^0 , natomiast drugi impuls jest impulsem 45_y^0 .



Rys.15.2. Sekwencja impulsów Jeenera-Broekaerta

Rozważmy dla uproszczenia układ jąder kwadrupolowych ze spinem $I = 1$ i z Hamiltonianem oddziaływania kwadrupolowego

$$H_Q^{(0)} = \frac{1}{2} a \cdot [3I_z^2 - I(I+1)] . \quad (15.2)$$

Rozważanie będziemy prowadzić używając formalizmu Liouville'a. Początkowe funkcje $|n\rangle$ (patrz wzór (6.112) w skrypcie) są równe

$$\begin{aligned} |0\rangle &= I_x , \\ |1\rangle &= [H_Q^{(0)}, I_x] = i \frac{3}{2} a (I_y I_z + I_z I_y) , \\ |2\rangle &= [H_Q^{(0)}, [H_Q^{(0)}, I_x]] - \Omega_0^2 I_x = \\ &= \frac{9}{4} a^2 (I_x I_z^2 + I_z^2 I_x + 2I_z I_x I_z) - \Omega_0^2 I_x . \end{aligned} \quad (15.3)$$

Znajdziemy macierzowe elementy stanu $|2\rangle$, stosując funkcje własne operatora I_z

$$I_z |m\rangle = m |m\rangle . \quad (15.4)$$

Tu $m = -1, 0, 1$.

Biorąc pod uwagę wzory (15.3), otrzymujemy

$$\begin{aligned}\langle 1||2\rangle|1\rangle &= \langle 0||2\rangle|0\rangle = \langle -1||2\rangle|-1\rangle = 0, \\ \langle 1||2\rangle|0\rangle &= \langle 0||2\rangle|1\rangle = \left(\frac{9}{4}a^2 - \Omega_0^2\right) \cdot \frac{1}{2}\sqrt{I(I+1)}.\end{aligned}\quad (15.5)$$

Ponieważ zgodnie ze wzorem (2.150) ze skryptu $\Omega_k^2 = \langle k+1|k+1\rangle/\langle k|k\rangle$, dla Ω_0^2 łatwo znaleźć

$$\Omega_0^2 = \frac{9}{4}a^2 = \frac{(\Delta\omega)^2}{4}, \quad (15.6)$$

gdzie $\Delta\omega$ - „rozszerzenie” Pake’a (patrz wzory (4.126) i (5.144) ze skryptu).

Ze wzoru (15.5), uwzględniając (15.6), wynika, że operatorowa funkcja $|2\rangle$ ma zerowe elementy macierzowe, a zatem ten operator działa jak zerowy operator. W podobny sposób można wykazać, że wszystkie pozostałe funkcje $|n\rangle$ ($|n\rangle \geq 2$) są zerowymi operatorami, a więc ewolucję kwadrupolowego jądra z $I = 1$ opisują tylko dwie funkcje $|0\rangle$ i $|1\rangle$.

Założmy teraz, że po działaniu pierwszego impulsu radiowego $R = \exp(-i\pi I_x/2)$ operator macierzy gęstości ma postać

$$\rho(0) \sim I_y. \quad (15.7)$$

Swobodna (brak pola magnetycznego impulsów radiowych) ewolucja operatora macierzy gęstości powodują, że w chwili τ (do działania na układ drugim impulsem) operator macierzy gęstości przyjmuje postać

$$\rho(\tau) \sim e^{-iL\tau} \cdot \hat{I}_y, \quad (15.8)$$

gdzie $L = [H_Q^{(0)}, \dots]$ - operator Liouville’a.

Biorąc pod uwagę wyniki Rozdziału 6.3 skryptu operator macierzy gęstości układu w chwili τ (do działania na układ drugim impulsem) możemy zapisać w postaci

$$\rho(\tau) \sim G_0^{(0)}(\tau) \cdot I_y - \frac{1}{\Omega_0} \frac{dG_0^{(0)}(\tau)}{d\tau} [I_x I_z + I_z I_x], \quad (15.9)$$

gdzie, zgodnie z (5.6), $\Omega_0 = 3a/2$, a $G_0^{(0)}(\tau)$ - funkcja opisująca sygnał precesji swobodnej układu jąder z $I = 1$.

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

$$\begin{aligned} \rho(\tau_p) \sim G_0^{(0)}(\tau_p) \cdot I_y + \frac{1}{\Omega_0} \frac{dG_0^{(0)}(\tau_p)}{d\tau_p} \sin 2\beta \cdot \left[I_z^2 - \frac{1}{4}(I_+ I_- + I_- I_+) \right] - \\ - \frac{1}{\Omega_0} \frac{dG_0^{(0)}(\tau_p)}{d\tau_p} \cos 2\beta \cdot (I_x I_z + I_z I_x) - \frac{1}{4\Omega_0} \frac{dG_0^{(0)}(\tau_p)}{d\tau_p} \sin 2\beta \cdot (I_+^2 + I_-^2) . \end{aligned} \quad (15.10)$$

Ze wzoru (15.10) 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 ze wzoru (15.10) 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 jąder kwadrupolowych z $I = 1$ (patrz wzór (5.115) ze skryptu)

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

a więc zerokwantowa i dwukwantowa koherencje osiągają maksimum, gdy

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

15.3. 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

$$\rho(\tau_p) = \sum_{k=0}^N \rho_k(\tau_p) . \quad (15.11)$$

Tu przez $\rho_k(\tau_p)$ oznaczyliśmy składowe operatora macierzy gęstości, które mają niezerowe tylko elementy macierzowe

$$\langle M | \rho_k(\tau_p) | M \pm k \rangle \neq 0 . \quad (15.12)$$

Na przykład dla sekwencji Jeenera-Broekaerta i układu kwadrupolowych jąder z $I = 1$ mamy

$$\begin{aligned}\rho_0(\tau_p) &= \frac{1}{\Omega_0} \frac{dG_0^{(0)}(\tau_p)}{d\tau_p} \sin 2\beta \cdot \left[I_z^2 - \frac{1}{4}(I_+ I_- + I_- I_+) \right], \\ \rho_1(\tau_p) &= G_0^{(0)}(\tau_p) \cdot I_y - \frac{1}{\Omega_0} \frac{dG_0^{(0)}(\tau_p)}{d\tau_p} \cos 2\beta \cdot [I_x I_z + I_z I_x], \\ \rho_2(\tau_p) &= -\frac{1}{4\Omega_0} \frac{dG_0^{(0)}(\tau_p)}{d\tau_p} \sin 2\beta \cdot (I_+^2 + I_-^2).\end{aligned}\quad (15.13)$$

Operator ρ_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

$$\rho(\tau_p + \tau) = \sum_{k=0}^N \exp(-iH_{ew}\tau) \rho_k(\tau_p) \exp(iH_{ew}\tau), \quad (15.14)$$

gdzie H_{ew} - hamiltonian układu spinowego w okresie ewolucji.

Zwykle hamiltonian H_{ew} komutuje z wypadkową zetową składową spinowego operatora

$$\left[H_{ew}, \sum_{i=1}^N I_{iz} \right] = 0. \quad (15.15)$$

A więc operator H_{ew} ma niezerowe elementy macierzowe $\langle M_1 | H_{ew} | M_2 \rangle$ 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 kwadrupolowych jąder z $I = 1$

$$H_{ew} = H_Q^{(0)} = \frac{1}{2} a \cdot [3I_z^2 - I(I+1)],$$

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

$$\langle M | \rho_0(\tau_p + \tau) | M \rangle = \langle M | \rho_0(\tau_p) | M \rangle, \quad (15.16)$$

$$\langle M | \rho_1(\tau_p + \tau) | M \pm 1 \rangle = \langle M | \rho_1(\tau_p) | M \pm 1 \rangle \exp\left(\pm i \frac{3}{2} a \tau\right), \quad (15.17)$$

$$\langle \pm 1 | \rho_2(\tau_p + \tau) | \mp 1 \rangle = \langle \pm 1 | \rho_2(\tau_p) | \mp 1 \rangle . \quad (15.18)$$

15.4. 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

$$H_{ew}^{(1)} = -\gamma (\Delta B) \sum_{i=1}^N I_{iz} + H_{ew}^{(0)} , \quad (15.19)$$

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

Uwzględniając (15.15), ze wzoru (15.14) dla operatora macierzy gęstości otrzymujemy

$$\rho(\tau_p + \tau) = \sum_{k=0}^N e^{i\gamma\Delta B \cdot I_z \tau} \rho_k^{(0)}(\tau_p + \tau) e^{-i\gamma\Delta B \cdot I_z \tau} . \quad (15.20)$$

Tu

$$\rho_k^{(0)}(\tau_p + \tau) = \exp(-iH_{ew}^{(0)}\tau) \rho_k(\tau_p) \exp(iH_{ew}^{(0)}\tau) . \quad (15.21)$$

i

$$I_z = \sum_{i=1}^N I_{iz} . \quad (15.22)$$

Biorąc pod uwagę (15.12) znajdujemy, że elementy macierzowe operatora (15.20) są teraz równe

$$\langle M | \rho(\tau_p + \tau) | M \pm k \rangle = \langle M | \rho_k^{(0)}(\tau_p + \tau) | M \pm k \rangle \cdot e^{\mp k \Delta \omega \tau} , \quad (15.23)$$

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

Ze wzoru (15.23) 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) (patrz § 8.2.1 skryptu).

15.5. Rejestracja wielokwantowych koherencji

Zgodnie z (15.1) 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 znów sekwencję Jeenera-Broekaerta $90_x^0 - \tau_p - 45_y^0$ i układ kwadrupolowych jąder z $I = 1$. Niech w chwili τ na układ dwuspinowy działa impuls 45_y^0 . Stosując związki (3.77) ze skryptu, ze wzorów (15.13) znajdziemy, że po działaniu na układ spinowy impulsem 45_y^0 operatory $\hat{\rho}_k$ przekształcają się w operatory

$$\rho_0(\tau + \tau_p) \rightarrow \frac{1}{4\Omega_0} \frac{dG_0^{(0)}(\tau_p)}{d\tau_p} \cdot [I(I+1) - 3I_y^2 + 3(I_x I_z + I_z I_x)] , \quad (15.24)$$

$$\rho_2(\tau + \tau_p) \rightarrow \frac{1}{4\Omega_0} \frac{dG_0^{(0)}(\tau_p)}{d\tau_p} \cdot [-I(I+1) + 3I_y^2 + 3(I_x I_z + I_z I_x)] . \quad (15.25)$$

Zgodnie z (15.1) rejestrowany sygnał MRJ definiuje wzór

$$F(\tau, t) \sim Tr \left[e^{-iH_Q^{(0)}t} \rho(\tau + \tau_p) e^{iH_Q^{(0)}t} I_+ \right] . \quad (15.26)$$

We wzorze (15.26) czas t liczymy od ostatniego impulsu 45_y^0 (rys.15.2).

Stosując własności cykliczności operacji śladu, ze wzoru (15.26) otrzymujemy

$$\begin{aligned} F(\tau, t) &\sim Tr \left[\rho(\tau + \tau_p) e^{iH_Q^{(0)}t} I_+ e^{-iH_Q^{(0)}t} \right] = \\ &= \cos\left(\frac{3}{2}at\right) Tr[\rho(\tau + \tau_p) I_+] + i \sin\left(\frac{3}{2}at\right) Tr[\rho(\tau + \tau_p)(I_+ I_z + I_z I_+)] . \end{aligned} \quad (15.27)$$

Biorąc pod uwagę (15.24) i (15.25), ze wzoru (15.27) mamy

$$F(\tau, t) \sim i \sin\left(\frac{3}{2}at\right) \text{Tr}[\rho_0(\tau + \tau_p)(I_+ I_z + I_z I_+)] + \\ + i \sin\left(\frac{3}{2}at\right) \text{Tr}[\rho_2(\tau + \tau_p)(I_+ I_z + I_z I_+)] \quad (15.28)$$

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

$$F(\tau, t) \sim 3 \sin\left(\frac{3}{2}at\right) + \sin\left(\frac{3}{2}at\right) \exp(i2\Delta\omega\tau) \quad (15.29)$$

Pierwszy wyraz w (15.29) 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.

15.6. Wielokwantowe widma MRJ

Wielokwantowe widma MRJ otrzymujemy po transformacji Fouriera sygnału $F(\tau, t)$ (15.29) względem τ (t, τ_p są wielkościami stałymi). Dla dwuspinowego układu po transformacji Fouriera sygnału (15.29) względem τ otrzymujemy

$$F(\omega_1, t) = 3 \sin\left(\frac{3}{2}at\right) \delta(\omega_1) + \sin\left(\frac{3}{2}at\right) \delta(\omega_1 - 2\Delta\omega) \quad (15.30)$$

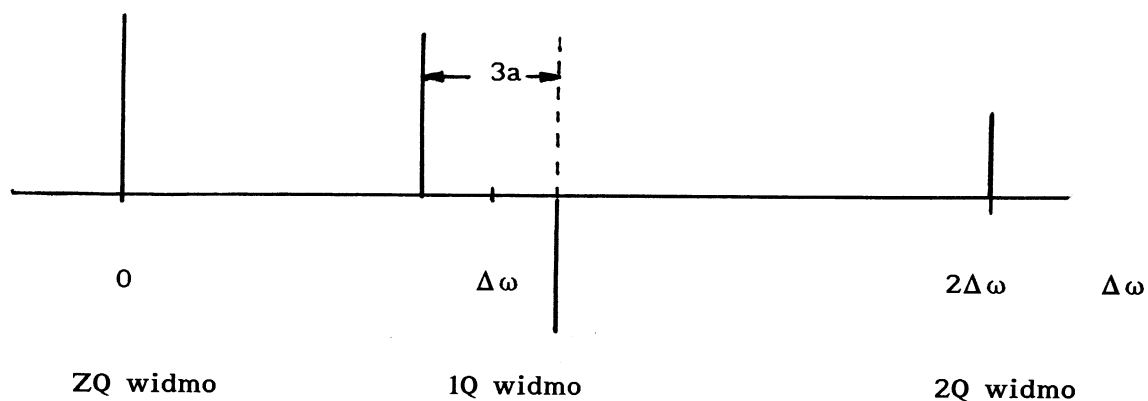
A więc zerokwantowe i dwukwantowe widma MRJ układu kwadrupolowych jąder ze spinem $I = 1$ zawierają po jednej linii (rys.15.3).

Po transformacji Fouriera sygnału (15.29) względem t otrzymujemy dwie linie, częstości których pokrywają się z częstościami linii jednowymiarowego widma MRJ rejestrowanego za pomocą metody fali ciągłej (rys.15.3)

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

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).



Rys.15.3. Wielokwantowe widma MRJ kwadrupolowego jądra ze spinem $I = 1$

Wielokwantowa koherencja w układzie spinowym, w którym spiny poszczególnych jąder są równe $1/2$, powstaje wskutek oddziaływań między jądrami i jak widzieliśmy w § 15.1 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.