

## Wykład 8

### MAS spektroskopia

W NMR cieczy linie NMR są tak wąskie, w porównaniu z ciałami stałymi, że spektroskopia NMR cieczy często nazywa się spektroskopią NMR wysokiej zdolności rozdzielczej. Skąd bierze się ta różnica w widmach NMR? W ciele stałym cząsteczki głównie wykonują ruchy cieplne dookoła swoich stanów równowagowych. Amplitudy i częstotliwości tych ruchów są dość małe. Co to znaczy „małe” wyjaśnimy za chwilę. Natomiast w cieczy amplitudy i częstości drgań cząstek tak duże, że zachodzi całkowite uśrednienie anizotropowych oddziaływań jąder (dipol-dipolowych; kwadrupolowych itd.). MAS spektroskopia stosuje rotację próbki i właśnie ta rotacja odgrywa taką samą rolę jak ruchy ciepłe cząstek w cieczy, a skutkiem tego jest zwięźlenie widma NMR i otrzymanie w ciele stałym widma NMR wysokiej rozdzielczości.

#### 8.1. Rozwinięcie Dysona

Fizyczne podstawy MAS spektroskopii zaczniemy rozważać od dynamiki układu spinowego pod wpływem zależnego od czasu Hamiltoniana  $H(t)$ . Równanie ruchu dla macierzy gęstości ma teraz postać ( $\hbar = 1$ )

$$\frac{d\rho}{dt} = -i[H(t), \rho(t)] . \quad (8.1)$$

Gdy Hamiltonian nie zależy od czasu, to formalne rozwiązanie równania (8.1) ma postać

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U^{-1}(t) , \quad (8.2)$$

gdzie

$$U(t) = \exp(-iHt) . \quad (8.3)$$

Operator ewolucji (propagator)  $U(t)$  jest rozwiązaniem równania

$$i\frac{dU}{dt} = H(t)U , \quad (8.4)$$

Różniczkowe równanie (8.4) jest równoważne równaniu całkowemu

$$U(t) = U(0) - i\int_0^t H(t')U(t')dt' . \quad (8.5)$$

Wykorzystując iteracyjną procedurę możemy zapisać formalne rozwiązanie równania (8.5) w postaci

$$U(t) = U(0) - i \int_0^t H(t') dt' + (-i^2) \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' H(t') H(t'') + \dots \quad (8.6)$$

To rozwinięcie nosi nazwę szeregu (rozwinięcia) Dysona.

Zwróćmy uwagę na to, że w tym rozwinięciu operatory są czasowo uporządkowane, co oznacza, że operatory dla wcześniejszych czasów znajdują się po lewej stronie od operatorów w czasy późniejsze. Wprowadźmy operator  $T$ , który w iloczynie dwóch operatorów porządkuje czasowe rozmieszczenie operatorów, tj.

$$T(A(t)B(t')) = \begin{cases} A(t)B(t'), & \text{dla } t < t' \\ B(t')A(t), & \text{dla } t' < t \end{cases} \quad (8.7)$$

Korzystając z określenia porządkującego czasowo operatora  $T$  możemy rozwinięcie Dysona w postaci

$$U(t) = T \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \left( \int_0^t dt' H(t') \right)^n \right\} \equiv T \left\{ \exp \left( -i \int_0^t dt' H(t') \right) \right\} \quad (8.8)$$

Tu skorzystaliśmy z określenia operatora eksponencjalnego.

## 8.2. Spektrum NMR rotującej pary spinów z $I = 1/2$

Widmo NMR sztywnej pary spinów ( $I_a = I_b = 1/2$ ) po raz pierwszy obliczył G.Pake, który udowodnił, że widmo NMR zawiera dwie linie równej amplitudy ( $1/2$ ) o częstościach

$$\omega_{1,2} = \omega_0 \pm C(3\cos^2\theta - 1), \quad (8.9)$$

gdzie  $\omega_0 = \gamma_a B_0$ ,

$$C = \varepsilon \gamma_a \mu_b r^{-3}, \quad (8.10)$$

$\theta$  jest kątem pomiędzy zewnętrznym stałym polem  $\vec{B}_0$  i wektorem  $\vec{r}$ , łączącym dwa spiny  $I_a$  i  $I_b$ ; a  $\varepsilon$  równa się  $3/2$  jeżeli jądra  $a$  i  $b$  są identyczne i równa się  $1$  jeżeli jądra  $a$  i  $b$  są różne.

Kształt linii NMR pary spinów ma postać

$$f(\omega) = \frac{1}{2} \delta(\omega - \omega_1) + \frac{1}{2} \delta(\omega - \omega_2), \quad (8.11)$$

a kształt sygnał precesji swobodnej (FID) określa wzór

$$G(t) = \int_0^{\infty} f(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega = \frac{1}{2} \exp(-i\omega_1 t) + \frac{1}{2} \exp(-i\omega_2 t) =$$

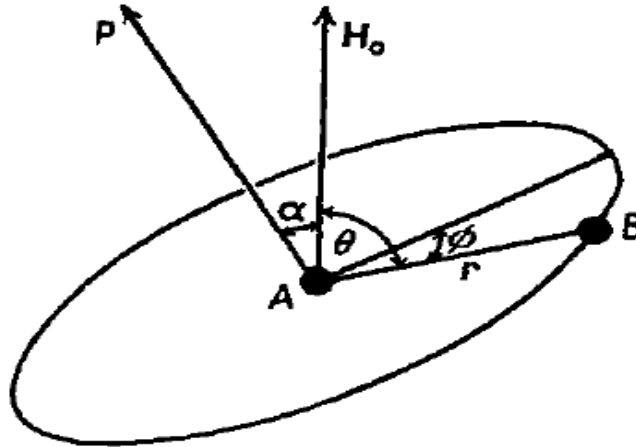
$$= \cos[C(3\cos^2\theta - 1)] \cdot \exp(-i\omega_0 t). \quad (8.12)$$

Drugi centralny moment widma NMR pary spinów wynosi

$$M_{2\text{sztyw}} = \frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_0)^2 + \frac{1}{2}(\omega_2 - \omega_0)^2 = C^2(3\cos^2\theta - 1)^2. \quad (8.13)$$

Rozważmy teraz zespół par spinów i założmy, że wszystkie pary są chaotycznie rozmieszczone w płaszczyźnie, a wektor prostopadły to tej płaszczyzny tworzy kąt  $\alpha$  z wektorem zewnętrznego stałego pola magnetycznego  $\vec{B}_0$  (rys.8.1). Wprowadźmy jednostkowe wektory  $\vec{b}_0 = \vec{B}_0/B_0$  i  $\vec{e} = \vec{r}/r$ . Wtedy z określenia kąta  $\theta$  możemy zapisać

$$\cos\theta = \vec{b}_0 \cdot \vec{e} = b_{0x}e_x + b_{0y}e_y + b_{0z}e_z. \quad (8.14)$$



Rys.8.1. Para spinów A i B w płaszczyźnie prostopadłej osi AP.

Wyberzemy oś  $Oz$  wzdłuż osi  $AP$ , a niech kąt  $\phi$  jest kątem pomiędzy osią  $Ox$  i wektorem  $\vec{r}$  (rys.8.1). Wtedy wektory  $\vec{b}_0$  i  $\vec{e}$  mają współrzędne:  $\vec{b}_0(\sin\alpha, 0, \cos\alpha)$ , a  $\vec{e}(\cos\phi, -\sin\phi, 0)$ , a zatem

$$\cos\theta = b_{0x}e_x = \sin\alpha \cos\phi. \quad (8.15)$$

Biorąc pod uwagę (8.15) dla drugiego momentu widma NMR jednej pary jąder znajdujemy

$$M_2(\phi) = C^2(9\sin^4\alpha \cos^4\phi - 6\sin^2\alpha \cos^2\phi + 1), \quad (8.16)$$

a dla zespołu par mamy

$$M_2 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} M_2(\phi) d\phi = C^2 \left( \frac{27}{8} \sin^4 \alpha - 3 \sin^2 \alpha + 1 \right). \quad (8.17)$$

Załóżmy teraz, że płaszczyzna w której znajdują się pary spinów wiruje dookoła osi AP ze stałą prędkością kątową  $\Omega_r$ . Wtedy biorąc pod uwagę (8.15) ze wzoru (8.9) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \omega_{1,2}(t) &= \omega_0 \pm C \left[ 3 \sin^2 \alpha \cdot \frac{1}{2} (1 + \cos 2\phi) - 1 \right] = \\ &= \omega_0 \pm C \left[ 3 \sin^2 \alpha \cdot \frac{1}{2} - 1 + \frac{3}{2} \sin^2 \alpha \cos 2\phi - 1 \right] = \omega_0 \pm C \left[ \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \alpha) + \frac{3}{2} \sin^2 \alpha \cos 2\phi \right] = \\ &= \omega_0 \mp C \left[ \frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1) - \frac{3}{2} \sin^2 \alpha \cos 2\phi \right] = \omega_0 \mp \omega_3 \pm \omega_4 \cos 2\phi = \\ &= \omega_0 \mp \omega_3 \pm \omega_4 \cos 2\Omega_r t, \end{aligned} \quad (8.18)$$

gdzie

$$\omega_3 = \frac{1}{2} C (3 \cos^2 \alpha - 1), \quad (8.19)$$

$$\omega_4 = \frac{3}{2} C \sin^2 \alpha. \quad (8.20)$$

Teraz, jak widać ze wzoru (8.18) częstości  $\omega_{1,2}$  zależą od czasu. Wprowadźmy teraz efektywny Hamiltonian

$$H(t) = (\omega_0 \mp \omega_3) \cdot I_{az} \pm \omega_4 \cos 2\Omega_r t \cdot I_{az}. \quad (8.21)$$

Wtedy dla propagatora  $U(t)$  (8.8) możemy zapisać

$$\begin{aligned} U(t) &= T \left\{ \exp \left( -i \int_0^t dt' H(t') \right) \right\} = \left\{ \exp \left( i \left[ (\omega_0 \pm \omega_3) t \mp \frac{\omega_4}{2\Omega_r} \sin(2\Omega_r t) \right] \cdot I_{az} \right) \right\} \equiv, \\ &\equiv \exp(i\alpha_{1,2}(t) I_{az}), \end{aligned} \quad (8.22)$$

gdzie

$$\alpha_{1,2}(t) = (\omega_0 \pm \omega_3) t \mp \frac{\omega_4}{2\Omega_r} \sin(2\Omega_r t). \quad (8.23)$$

Sygnal precesji swobodnej (FID) opisuje wzór (wzór (5.67) w skrypcie)

$$G_0(t) = \frac{\text{Tr}(U(t) I_{ay} U^{-1}(t) I_{a+})}{\text{Tr}(I_{ay}^2)} = \frac{\text{Tr}(e^{i\alpha(t) I_{az}} I_{ay} e^{-i\alpha(t) I_{az}} I_{a+})}{\text{Tr}(I_{ay}^2)}. \quad (8.24)$$

Korzystając ze wzoru

$$e^{-i\eta I_z} I_{\pm} e^{i\eta I_z} = I_{\pm} e^{\mp i\eta} ,$$

otrzymujemy

$$G_0(t) = e^{-i\omega_0 t} \frac{\text{Tr}(I_{ay} I_{a+})}{\text{Tr}(I_{ay}^2)} \equiv \exp(i\omega_0 t) \left\{ e^{i\omega_3 t} e^{-im_r \sin(2\Omega_r t)} + e^{-i\omega_3 t} e^{im_r \sin(2\Omega_r t)} \right\} , \quad (8.25)$$

gdzie  $m_r = \omega_4 / 2\Omega_r$ .

Wykorzystując wzór

$$\begin{aligned} e^{\pm iz \sin t} &= \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m(z) e^{\pm imt} = \\ &= J_0(z) + \sum_{k=1}^{\infty} [J_{2k}(z) \cos 2kt \pm iJ_{2k-1}(z) \sin (2k-1)t] . \end{aligned} \quad (21.8-25b) \quad (8.26)$$

gdzie  $J_m(z)$  - funkcje Bessela, otrzymujemy

$$\begin{aligned} &\exp[i\omega_3 t - im_r \sin(2\Omega_r t)] + \exp[-i\omega_3 t + im_r \sin(2\Omega_r t)] = \\ &= \sum_{k=-\infty}^{\infty} J_k(m_r) \exp[i(-2k\Omega_r + \omega_3)t] + \sum_{k=-\infty}^{\infty} J_k(m_r) \exp[i(2k\Omega_r - \omega_3)t] . \end{aligned} \quad (8.27)$$

Przekształcenie Fouriera sygnału (8.27) daje widmo NMR, a zatem ze wzoru (8.25) mamy

$$f(\omega) = J_0(m_r) \delta(\omega \pm \omega_3) + \sum_{\substack{k=-\infty \\ k \neq 0}}^{\infty} J_k(m_r) \cdot \delta(\omega \mp 2k\Omega_r \pm \omega_3) . \quad (8.28)$$

Widmo (8.28) jest pokazane na rys.8.2.

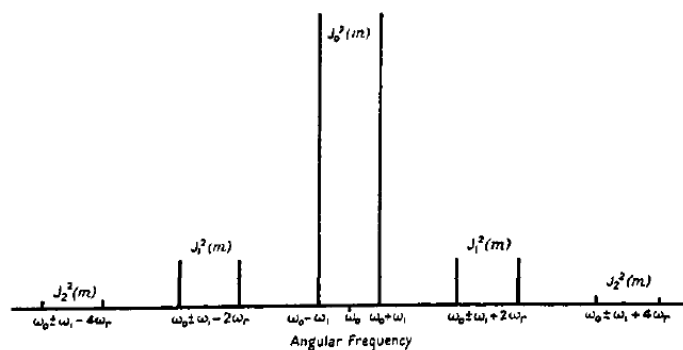
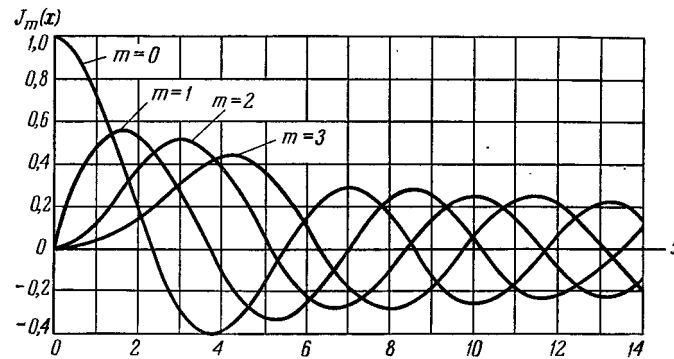


Figure 2. The spectrum from identical pairs of nuclei rotating uniformly with angular velocity  $\omega_r$  about axes normal to the lines joining them. Broadening of the spectral lines by interaction between the pairs is omitted.

Tutaj jak widać z rys.8.2 amplitudy linii określają funkcje  $J_k^2(m_r)$ , a nie  $J_k(m_r)$ . Związane to z tym, że funkcje Bessela mogą przyjmować ujemne wartości (rys.8.3). Natomiast amplituda widma absorpcji NMR musi być wielkością dodatnią.



Rys.8.3. Zależności funkcji Bessela  $J_m(x)$  od  $x \equiv m_r = \omega_2 / 2\Omega_r$

A zatem prawidłowy wzór (bez udowodnienia) musi mieć postać

$$f(\omega) = J_0^2(m_r)\delta(\omega \pm \omega_3) + \sum_{\substack{k=-\infty \\ k \neq 0}}^{\infty} J_k^2(m_r) \cdot \delta(\omega \mp 2k\Omega_r \pm \omega_3) \quad (8.29)$$

Z teorii funkcji Bessela wynika, że

$$J_0^2(m_r) + \sum_{\substack{k=-\infty \\ k \neq 0}}^{\infty} J_k^2(m_r) = 1 \quad (8.30)$$

Z rys.8.2 widzimy, że centralna część widma NMR zawiera dwie linie na częstotliwościach  $\pm \omega_3$  i zbiór satelitów z dubletów na częstotliwościach  $(\pm 2n\Omega_r \mp \omega_1)$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ). Z wykresów, przedstawionych na rys.8.2 i 8.3 widać, że przy zwiększeniu częstości rotacji pary spinów (zmniejszeniu  $x \equiv m_r = \omega_2 / 2\Omega_r$ ) satelity na częstotliwościach  $(\pm 2n\Omega_r \mp \omega_1)$  przesuwać się w strony od centralnej części widma. Przy dość dużych częstotliwościach rotacji znajdujemy, że wzorów (8.28) i (8.30), że

$$f(\omega) = \frac{1}{2}\delta(\omega + \omega_3) + \frac{1}{2}\delta(\omega - \omega_3) \quad (8.31)$$

gdzie

$$\omega_3 = \frac{1}{2}C(3\cos^2\alpha - 1) \quad (8.19)$$

Z tego wzoru wynika, że jeżeli  $(3\cos^2\alpha - 1) \neq 0$ , to widmo NMR ma kształt zwężonego dubletu. Jednak, jeżeli  $\alpha = \arccos(1/\sqrt{3})$ , to widmo NMR przechodzi w pojedynczą linię na częstotliwości Larmora  $\omega_0 = \gamma_a B_0$ . Zachodzi zjawisko wyeliminowania oddziaływania dipolowego między momentami magnetycznymi dwóch jąder. Kąt  $\alpha = \arccos(1/\sqrt{3})$  nosi nazwę magicznego kąta, a spektroskopia NMR przy wykorzystaniu rotacji próbki dookoła osi tworzącej kąt magiczny z wektorem zewnętrznego pola magnetycznego  $\vec{B}_0$ , nazywa się spektroskopią MAS NMR (magic angle spinning NMR).

### 8.3. Twierdzenie o inwariantności (niezmienniczości) drugiego momentu widma NMR

Zgodnie z (8.31) drugi centralny moment zwężonego widma NMR wynosi

$$M_{2rot} = \omega_3^2 = \frac{1}{4} C^2 (3\cos^2\alpha - 1)^2 < M_{2sztywn} . \quad (8.32)$$

Widzimy, że rotacja próbki odgrywa taką samą rolę jak ruchy ciepłe cząstek w cieczy (ruchy Browna) i skutkiem tego jest zwężenie widma NMR.

Jednak w NMR istnieje twierdzenie, które brzmi: wartość drugiego momentu widma NMR nie zależy od ruchu jąder w próbce. Rozwiązanie „sprzeczności” otrzymanego wzoru (8.32) z tym twierdzeniem jest dość proste. Jeżeli weźmiemy pod uwagę satelity, które powstają przy rotacji próbki, to drugi moment widma NMR wynosi

$$\begin{aligned} M_{2cal} &= \frac{1}{2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} (\omega_3 + 2n\Omega_r)^2 J_n^2(m_r) + \frac{1}{2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} (-\omega_3 + 2n\Omega_r)^2 J_n^2(m_r) = \\ &= \omega_3^2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n^2(m_r) + 4\Omega_r^2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} n^2 J_n^2(m_r) . \end{aligned} \quad (8.33)$$

Wykorzystując wzór (8.30) oraz wzór z poradnika

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} n^2 J_n^2(m_r) = \frac{m_r^2}{2} \equiv \frac{\omega_4^2}{8\Omega_r^2} , \quad (8.34)$$

ze wzoru (8.33) otrzymujemy

$$\begin{aligned} M_{2cal} &= \omega_3^2 + \frac{\omega_4^2}{2} = C^2 \left[ \frac{1}{4} (3\cos^2\alpha - 1)^2 + \frac{9}{8} \sin^4\alpha \right] = \\ &= C^2 \left[ \frac{1}{4} (2 - 3\sin^2\alpha)^2 + \frac{9}{8} \sin^4\alpha \right] = C^2 \left( 1 - 3\sin^2\alpha + \frac{27}{8} \sin^4\alpha \right) . \end{aligned} \quad (8.35)$$

Z porównania (8.35) i (8.17) widzimy, że uwzględnienie satelitów potwierdza twierdzenie, że drugi moment widma NMR nie zależy od ruchu magnetycznych jąder.