

Связь параметров импульсного эксперимента с видом двумерного гетероядерного J -спектра ЯМР

Д. О. Синицын¹, Д. А. Чешков^{2,3}, В. А. Чертков^{2,a}

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,

¹механико-математический факультет; ²химический факультет.
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1.

³Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементо-органических соединений. Россия, 105118, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38.

E-mail: ^achertkov@org.chem.msu.ru

Статья поступила 14.07.2010, подписана в печать 08.02.2011

Изучена взаимосвязь импульсной последовательности, алгоритма регистрации и режима обработки данных с видом двумерного гетероядерного J -спектра. Показано, что стандартные методы обработки двумерных гетероядерных J -спектров могут приводить к искажению формы линии сигналов и существенной потере информации. Предложена схема оптимального преобразования экспериментального двумерного сигнала спада свободной индукции, позволяющая получить фазочувствительный спектр, содержащий пики в виде сигнала поглощения по обоим частотным координатам. Результат был экспериментально проверен на хлороформе- ^{13}C — модельной спиновой системе типа АХ.

Ключевые слова: двумерный ЯМР, J -спектры, двумерные фазочувствительные спектры.

УДК: 537.635, 539.143.43. PACS: 82.56.Fk, 82.56.Jn.

Введение

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является важным методом изучения структуры и свойств органических соединений. Современные тенденции состоят в последовательном усложнении объектов исследования, что требует отработки новых, более точных и надежных методов определения параметров спектров ЯМР. Качественный скачок в методическом оснащении спектроскопии ЯМР был связан с введением в широкую исследовательскую практику методов двумерной спектроскопии [1, 2]. Эти методы главным образом были ориентированы на задачи упрощения интерпретации сложных спектров и получения качественной спектральной информации, которая оказывается в ряде случаев исключительно важной для определения строения и свойств новых продуктов и природных соединений.

Объектами исследований являются молекулы, спектры ЯМР которых нередко содержат группы перекрывающихся сигналов со сложной мультиплетной структурой, которые могут быть описаны совокупностью многоспиновых мультиядерных (^1H , ^{13}C , ^{15}N) систем. Прямой анализ таких спектров традиционными методами, например, с использованием итерационного анализа полной формы линии [3–5], затрудняется из-за сложности многомерной оптимизации, что в некоторых случаях делает невозможным получение спектральной информации. Поэтому все более актуальной становится задача определения параметров спектров ЯМР с использованием техники многомерной спектроскопии. Одним из перспективных направлений двумерного ЯМР является J -спектроскопия, позволяющая определять химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия сложных мультиплетов [6, 7].

Однако распространенные методы получения J -спек-

тров [8, 9] приводят к появлению пиков со смешанной фазой и из таких спектров не всегда возможно определить спектральные параметры. Целью настоящей работы является определение условий получения фазочувствительных двумерных гетероядерных J -спектров, содержащих пики с лоренцевой формой линии поглощения по обоим частотным измерениям (пики поглощения).

Поскольку в существующей литературе [1, 2, 10] некоторые аспекты регистрации и обработки спектров описаны недостаточно детально, остановимся на них более подробно.

1. Основы метода

Вначале рассмотрим процесс регистрации и обработки одномерных сигналов спада свободной индукции (ССИ) ансамбля ядерных спиновых систем.

1.1. Прямое наблюдение сигнала ЯМР

Сигналы ЯМР наблюдаются на частотах радиодиапазона (сотни МГц), тогда как химические сдвиги ядер одного элемента и константы спин-спинового взаимодействия в частотном выражении принадлежат звуковой области. Поскольку интерес представляют только разности резонансных частот сигналов, то целесообразно перед оцифровкой из частот сигналов вычесть некоторую фиксированную величину — опорную частоту. С этой целью используется двухканальное квадратное детектирование с двумя смесителями и низкочастотными (акустическими) фильтрами (рис. 1) (см., например, [10, с. 47]).

Смесители осуществляют умножение сигнала от образца (датчика) на монохроматический сигнал опорной частоты, давая результат, представляемый как суперпозиция гармоник с суммарной и разностной частотами.

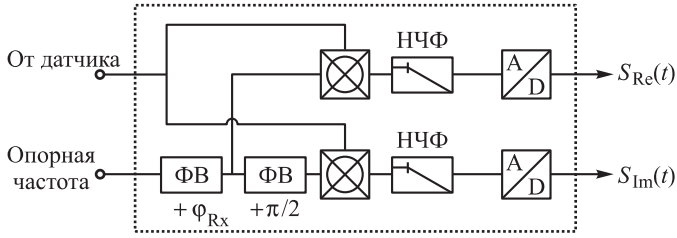


Рис. 1. Принципиальная схема приема сигнала ЯМР при квадратурном детектировании

Фильтры пропускают только разностные частоты, которые лежат в акустическом диапазоне. Сигналы опорной частоты в двух смесителях отличаются друг от друга по фазе на $\frac{\pi}{2}$. Кроме того, имеется возможность изменять общую фазу этих сигналов φ_{Rx} , т.е. фазу приемника. Смешиваемые сигналы имеют также дополнительные неизвестные заранее фазовые сдвиги φ_S и φ_{ref} , элиминирование которых происходит при фазовой коррекции спектра (фазовая коррекция нулевого порядка).

Итак, сигнал, идущий в приемник (после нескольких каскадов усиления), можно представить в виде суперпозиции слагаемых с различными частотами, каждое из которых имеет вид $S_{raw}(t) = A_{raw}(t) \cos(\omega_S t + \varphi_S)$.

Далее мы рассмотрим преобразование только одного из таких слагаемых. После действия каждого из двух смесителей получим соответственно

$$\begin{aligned} S_{Re}(t) &\propto S_{raw}(t) \cos(\omega_{ref} t + \varphi_{ref} + \varphi_{Rx}) \propto \\ &\propto A_{raw}(t) \left(\cos([\omega_S - \omega_{ref}]t + \varphi_S - \varphi_{ref} - \varphi_{Rx}) + \right. \\ &\quad \left. + \cos([\omega_S + \omega_{ref}]t + \varphi_S + \varphi_{ref} + \varphi_{Rx}) \right), \\ S_{Im}(t) &\propto S_{raw}(t) \cos(\omega_{ref} t + \varphi_{ref} + \varphi_{Rx} + \frac{\pi}{2}) \propto \\ &\propto A_{raw}(t) \left(\sin([\omega_S - \omega_{ref}]t + \varphi_S - \varphi_{ref} - \varphi_{Rx}) - \right. \\ &\quad \left. - \sin([\omega_S + \omega_{ref}]t + \varphi_S + \varphi_{ref} + \varphi_{Rx}) \right). \end{aligned}$$

Введем обозначения $\Omega_S = \omega_S - \omega_{ref}$, $\varphi_{tot} = \varphi_S - \varphi_{ref}$, $A(t)$ — амплитуда сигнала. Применим частотный фильтр:

$$\begin{aligned} S_{Re}(t) &= A(t) \cos(\Omega_S t + \varphi_{tot} - \varphi_{Rx}), \\ S_{Im}(t) &= A(t) \sin(\Omega_S t + \varphi_{tot} - \varphi_{Rx}). \end{aligned}$$

Эти данные сохраняются в разных ячейках памяти компьютера и могут быть удобно представлены в комплексном виде:

$$S_{QD}(t) = S_{Re}(t) + iS_{Im}(t) = A(t)e^{i(\Omega_S t + \varphi_{tot} - \varphi_{Rx})}.$$

После комплексного преобразования Фурье получается частотный спектр (в предположении экспоненциального ССИ $A(t) = A_0 e^{-Rt}$, $R = \frac{1}{T_2^*}$, T_2^* — эффективное время спин-спиновой релаксации; $\varphi_{Rx} = 0$):

$$\begin{aligned} S_{QD}(\Omega) &= \int_0^{\infty} A(t) e^{i(\Omega_S t + \varphi_{tot})} e^{-i\Omega t} dt = \\ &= e^{i\varphi_{tot}} [\mathcal{A}(\Delta\Omega) - i\mathcal{D}(\Delta\Omega)] = \\ &= [\cos \varphi_{tot} \mathcal{A}(\Delta\Omega) + \sin \varphi_{tot} \mathcal{D}(\Delta\Omega)] - \\ &\quad - i[\cos \varphi_{tot} \mathcal{D}(\Delta\Omega) + \sin \varphi_{tot} \mathcal{A}(\Delta\Omega)], \quad (1) \end{aligned}$$

где $\Delta\Omega = \Omega - \Omega_S$,

$$\mathcal{A}(\Delta\Omega) = A_0 \frac{R}{R^2 + \Delta\Omega^2}$$

— лоренцева форма линии поглощения,

$$\mathcal{D}(\Delta\Omega) = A_0 \frac{\Delta\Omega}{R^2 + \Delta\Omega^2}$$

— лоренцева форма линии дисперсии.

В вещественную часть спектра попадает суперпозиция пиков поглощения и дисперсии. Для получения в вещественной части спектра пиков поглощения применяют фазовую коррекцию — умножают комплексный сигнал на число единичного модуля, подобранное таким образом, чтобы действительная часть спектра содержала только $\mathcal{A}(\Omega - \Omega_S)$. Это число равно, очевидно, $e^{-i\varphi_{tot}}$. После фазовой коррекции имеем

$$S_{QD, ph. cor}(\Omega) = \mathcal{A}(\Omega - \Omega_S) - i\mathcal{D}(\Omega - \Omega_S).$$

На практике из-за задержки перед началом регистрации сигнала (мертвое время приемника) и конечной длительности импульсов для получения спектра с сигналами поглощения применяют дополнительную фазовую коррекцию, линейно зависящую от частоты — фазовую коррекцию первого порядка.

Заметим также, что указанный в приведенном выше интеграле (1) верхний предел на практике заменяется на величину $\approx 5T_2^*$. Те же предположения подразумеваются и в дальнейшем, когда пределы интегрирования не указаны, и в расчетах для упрощения выкладок также используется верхний предел, равный ∞ .

1.2. Генерация частот в непрямом измерении

Рассмотрим виды сигналов и формы линий в связи с импульсными последовательностями, методами регистрации и обработки данных в двумерной спектроскопии.

В импульсных последовательностях двумерной спектроскопии принято выделять периоды подготовки, свободной эволюции, смешивания и детектирования сигнала (рис. 2, а) [1, с. 344]. В простейшем случае периоды подготовки и смешивания представляют собой 90-градусные импульсы (последовательность COSY), рис. 2, б. Время периода свободной эволюции варьируется с определенным шагом и обозначается t_1 , соответствующее измерение двумерного спектра называется непрямым. Время детектирования обозначается t_2 , и ему соответствует измерение спектра, называемое прямым.

Двумерный сигнал ССИ является совокупностью одномерных сигналов ССИ вида $A(t_1, t_2)e^{i\Omega_S t}$. В период свободной эволюции происходит модуляция $A(t_1, t_2)$ по t_1 [2, с. 26]. Эта модуляция определяется разностью частот сигнала и передатчика, подающего импульсы, которыми ограничен период свободной эволюции. То есть события регистрируются во вращающейся системе координат, ассоциированной с частотой передатчика. Спектрометр поддерживает постоянную фазу импульса именно во вращающейся системе координат, тогда как в лабораторной системе координат происходит ее приращение на величину $\omega_{tr} t_1$ — точно такое же приращение фазы получает намагниченность с нулевым смещением



Рис. 2. Общая схема последовательностей двумерной спектроскопии (а); импульсная последовательность COSY (б)

по частоте. При этом возникает проблема определения знака разностной частоты в непрямом измерении. В большинстве случаев можно получить модуляции как вида $\cos(\Omega_{S_1} t_1)$, так и $\sin(\Omega_{S_1} t_1)$, изменяя относительные фазы импульсов и приемника в импульсной последовательности.

Рассмотрим преобразование только одного слагаемого в предположении экспоненциального спада амплитуды $A_0 e^{-R_1 t_1} e^{-R_2 t_2}$. Двумерный сигнал ССИ можно представить в виде

$$S_{\cos}(t_1, t_2) = A_0 e^{-R_1 t_1} e^{-R_2 t_2} \cos(\Omega_{S_1} t_1) e^{i\Omega_{S_2} t_2}, \quad (2)$$

$$S_{\sin}(t_1, t_2) = A_0 e^{-R_1 t_1} e^{-R_2 t_2} \sin(\Omega_{S_1} t_1) e^{i\Omega_{S_2} t_2} \quad (3)$$

или как произведение комплексных экспонент:

$$S_{fm}(t_1, t_2) = A_0 e^{-R_1 t_1} e^{-R_2 t_2} e^{i\Omega_{S_1} t_1} e^{i\Omega_{S_2} t_2} \quad (4)$$

(в литературе иногда для этого выражения не вполне корректно используется термин «сигнал, модулированный по фазе»).

Двумерное преобразование Фурье функции $f(t_1, t_2)$ задается формулой

$$f(\Omega_1, \Omega_2) = \int f(t_1, t_2) e^{-i\Omega_1 t_1} e^{-i\Omega_2 t_2} dt_1 dt_2. \quad (5)$$

При применении этого преобразования к сигналу (4) получается спектр с дискриминацией частот по знаку, но пиками со смешанной фазой:

$$\begin{aligned} S(t_1, \Omega_2) &= \int A_0 e^{-R_1 t_1} e^{-R_2 t_2} e^{i\Omega_{S_1} t_1} e^{i\Omega_{S_2} t_2} e^{-i\Omega_2 t_2} dt_2 = \\ &= [\mathcal{A}(\Omega_2 - \Omega_{S_2}) - i\mathcal{D}(\Omega_2 - \Omega_{S_2})] e^{-R_1 t_1} e^{i\Omega_{S_1} t_1}, \\ S(\Omega_1, \Omega_2) &= [\mathcal{A}(\Omega_2 - \Omega_{S_2}) - i\mathcal{D}(\Omega_2 - \Omega_{S_2})] \times \\ &\times \int e^{-R_1 t_1} e^{i\Omega_{S_1} t_1} e^{-i\Omega_1 t_1} dt_1 = \\ &= [\mathcal{A}(\Omega_2 - \Omega_{S_2}) - i\mathcal{D}(\Omega_2 - \Omega_{S_2})] \times \\ &\times [\mathcal{A}(\Omega_1 - \Omega_{S_1}) - i\mathcal{D}(\Omega_1 - \Omega_{S_1})] = \\ &= (\mathcal{A}_1 \mathcal{A}_2 - \mathcal{D}_1 \mathcal{D}_2) - i(\mathcal{D}_1 \mathcal{A}_2 + \mathcal{A}_1 \mathcal{D}_2) \end{aligned} \quad (6)$$

(в последней строке для краткости введены обозначения вида $\mathcal{A}_1 = \mathcal{A}(\Omega_1 - \Omega_{S_1})$).

Двумерный спектр вида $\mathcal{A}_1 \mathcal{A}_2 - \mathcal{D}_1 \mathcal{D}_2$ называется спектром с пиками со смешанной фазой (рис. 3, а). В нем центр пика характеризуется поглощением, по краям же форма линии является дисперсионной. Часто такой спектр представляют в виде абсолютных амплитуд комплексного спектра $\sqrt{\text{Re}^2 + \text{Im}^2}$ (рис. 3, б). Такое преобразование приводит к существенному увеличению ширины пиков и появлению гребней у их оснований параллельно частотным осям, что затрудняет наблюдение соседних менее интенсивных пиков [2, с. 32]. В случае, когда целью регистрации двумерного спектра является качественное установление корреляции между пиками и тонкая структура пиков несущественна, можно ограничиться таким нефазочувствительным спектром. Для его получения вначале записывают сигнал $\cos(\Omega_{S_1} t_1) e^{i\Omega_{S_2} t_2}$, затем к нему прибавляют сигнал $\sin(\Omega_{S_1} t_1) e^{i\Omega_{S_2} t_2 - i\frac{3\pi}{2}}$, т. е. $i \sin(\Omega_{S_1} t_1) e^{i\Omega_{S_2} t_2}$ (мнимая единица как множитель появилась от изменения фазы приемника $e^{-i\frac{3\pi}{2}} = i$), изменяя относительные фазы импульсов и приемника [1, с. 370]. Такой алгоритм требует по крайней мере двух проходов спектрального диапазона и реализуется простым фазовым циклом. Применение импульсных градиентов магнитного поля открывает возможность к получению сигналов вида (4) за одно прохождение, что позволяет сократить время накопления двумерного спектра [11].

Для получения спектра с пиками поглощения Д. Стейтс предложил иной способ обработки двумерного сигнала [12]: вначале делается комплексное преобразование Фурье сигналов (2) и (3) по t_2 , после чего мнимые части отбрасываются, а из вещественных составляется комплексный сигнал, вещественная часть которого после комплексного преобразования Фурье по t_1 содержит искомый спектр в виде $\mathcal{A}_1 \mathcal{A}_2$ (рис. 3, в):

$$\begin{aligned} S_{\cos}(t_1, \Omega_2) &= \\ &= \cos(\Omega_{S_1} t_1) \int A_0 e^{-R_1 t_1} e^{-R_2 t_2} e^{i\Omega_{S_2} t_2} e^{-i\Omega_2 t_2} dt_2 = \end{aligned}$$

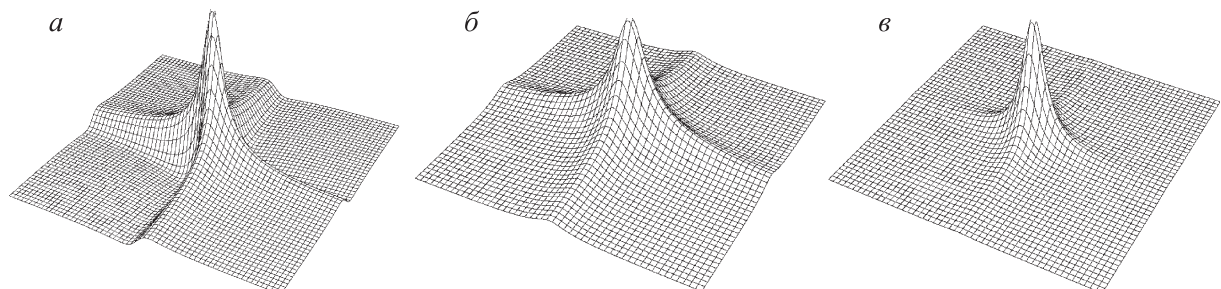


Рис. 3. Типы пиков двумерного спектра: а — со смешанной фазой в фазочувствительном режиме; б — со смешанной фазой в режиме абсолютных амплитуд; в — с сигналами поглощения по обоим частотным измерениям в фазочувствительном режиме

$$\begin{aligned}
 &= [\mathcal{A}_2(\Delta\Omega_2) - i\mathcal{D}_2(\Delta\Omega_2)]e^{-R_1t_1} \cos(\Omega_{S_1}t_1), \\
 S_{\sin}(t_1, \Omega_2) &= \sin(\Omega_{S_1}t_1) \int A_0 e^{-R_1t_1} e^{-R_2t_2} e^{i\Omega_{S_2}t_2} e^{-i\Omega_2t_2} dt_2 = \\
 &= [\mathcal{A}_2(\Delta\Omega_2) - i\mathcal{D}_2(\Delta\Omega_2)]e^{-R_1t_1} \sin(\Omega_{S_1}t_1), \\
 S_{\text{States}}(t_1, \Omega_2) &= \text{Re}[S_{\cos}(t_1, \Omega_2)] + i \text{Re}[S_{\sin}(t_1, \Omega_2)] = \\
 &= \mathcal{A}_2(\Delta\Omega_2)e^{-R_1t_1} e^{i\Omega_{S_1}t_1}, \\
 S_{\text{States}}(\Omega_1, \Omega_2) &= \mathcal{A}_2(\Delta\Omega_2) \int e^{-R_1t_1} e^{i\Omega_{S_1}t_1} e^{-i\Omega_1t_1} dt_1 = \\
 &= \mathcal{A}_2(\Delta\Omega_2)[\mathcal{A}_1(\Delta\Omega_1) - i\mathcal{D}_1(\Delta\Omega_1)], \\
 \text{Re}[S_{\text{States}}] &= \mathcal{A}_1\mathcal{A}_2. \tag{7}
 \end{aligned}$$

Для того чтобы получить фазочувствительный спектр с пиками поглощения и с определением знака частоты Ω_{S_1} , нужно иметь варианты импульсной последовательности, позволяющие получать $\cos(\Omega_{S_1}t_1)$ и $\sin(\Omega_{S_1}t_1)$ модуляции (или, в случае применения импульсных градиентов поля, сигналы «антиэхо» $A_0 e^{-R_1t_1} e^{-R_2t_2} e^{i\Omega_{S_1}t_1} e^{i\Omega_{S_2}t_2}$ и «эхо» $A_0 e^{-R_1t_1} e^{-R_2t_2} e^{-i\Omega_{S_1}t_1} e^{i\Omega_{S_2}t_2}$), которые должны сохраняться в разных ячейках памяти компьютера [13]. Такая схема позволяет производить независимую фазовую коррекцию по обоим частотным измерениям, добиваясь формы линий в виде двойной абсорбции. Этого, однако, не удастся добиться в случае J -спектров, которые рассматриваются далее. В случаях, когда определение знака Ω_{S_1} не требуется, спектр с пиками поглощения по обоим измерениям можно получить по одной из модуляций (2) или (3).

2. Анализ четырех импульсных последовательностей гетероядерной двумерной J -спектроскопии

В литературе описан ряд импульсных последовательностей, приводящих к получению двумерных J -спектров α, β, γ [8, 9] (рис. 4). Все они основываются на рефокусировке химического сдвига с помощью последовательности спинового эха.

Мы применили импульсные последовательности α, β, γ для получения гетероядерных двумерных J -спектров модельной спиновой системы типа АХ —

хлороформа- ^{13}C . Все полученные спектры содержали два пика, отличающиеся положением и формой. Для большинства гетероядерных двумерных экспериментов применение развязки в период детектирования приводит к уменьшению числа пиков, однако в случае J -спектроскопии число пиков оставалось неизменным. Мы не нашли в литературе объяснения этому явлению и проанализировали импульсные последовательности для системы двух спинов, применяя метод мультипликативных операторов Соренсена [14]. Приближение первого порядка и рефокусировка химического сдвига спиновым эхом позволяют рассматривать эволюцию в период t_1 только под действием оператора $2\pi J \hat{I}_z \hat{S}_z$. Использование же приближения жестких импульсов позволяет рассматривать эволюцию в течение импульса только под действием поля импульса.

Для импульсных последовательностей α, β, δ эволюция компонент намагниченности до момента окончания t_1 принимает вид

$$\begin{aligned}
 \hat{I}_z + \hat{S}_z &\xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_y} \hat{I}_x + \hat{S}_z \xrightarrow{2\pi J \frac{t_1}{2} \hat{I}_z \hat{S}_z} \\
 &\rightarrow \cos\left(\pi J \frac{t_1}{2}\right) \hat{I}_x + \sin\left(\pi J \frac{t_1}{2}\right) \cdot 2\hat{I}_y \hat{S}_z + \hat{S}_z \xrightarrow{\pi \hat{I}_x + \pi \hat{S}_x} \\
 &\rightarrow \cos\left(\pi J \frac{t_1}{2}\right) \hat{I}_x + \sin\left(\pi J \frac{t_1}{2}\right) \cdot 2\hat{I}_y \hat{S}_z - \hat{S}_z \xrightarrow{2\pi J \frac{t_1}{2} \hat{I}_z \hat{S}_z} \\
 &\rightarrow \cos(\pi J t_1) \hat{I}_x + \sin(\pi J t_1) \cdot 2\hat{I}_y \hat{S}_z - \hat{S}_z,
 \end{aligned}$$

а для последовательности γ к моменту начала регистрации имеем $\cos(\pi J t_1) \hat{I}_x$.

В регистрируемый сигнал вклад вносят $\cos(\pi J t_1) \hat{I}_x$ и $\sin(\pi J t_1) \cdot 2\hat{I}_y \hat{S}_z$. Поскольку \hat{I}_x приводит к появлению сигнала вида $e^{i(\Omega_I + \pi J)t_2} + e^{i(\Omega_I - \pi J)t_2}$, а $2\hat{I}_y \hat{S}_z$ — к появлению сигнала $i(e^{i(\Omega_I + \pi J)t_2} - e^{i(\Omega_I - \pi J)t_2})$, то в двумерном спектре могут появиться пики с координатами

$$\begin{aligned}
 &\left\{ \frac{\Omega_I}{2\pi} + \frac{J}{2}, +\frac{J}{2} \right\}, \quad \left\{ \frac{\Omega_I}{2\pi} + \frac{J}{2}, -\frac{J}{2} \right\}, \\
 &\left\{ \frac{\Omega_I}{2\pi} - \frac{J}{2}, +\frac{J}{2} \right\}, \quad \left\{ \frac{\Omega_I}{2\pi} - \frac{J}{2}, -\frac{J}{2} \right\}. \tag{8}
 \end{aligned}$$

При использовании импульсной последовательности α в период детектирования сигналы от компонент намаг-

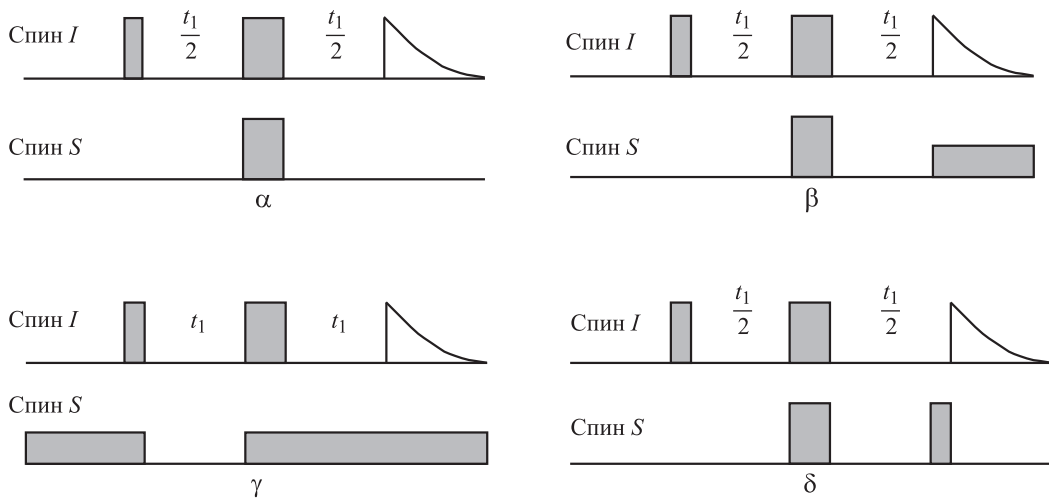


Рис. 4. Импульсные последовательности J -спектроскопии

ниченности $\cos(\pi J t_1) \hat{I}_x$ и $\sin(\pi J t_1) \cdot 2\hat{I}_y \hat{S}_z$ складываются, и результирующий сигнал представляет собой сумму произведений комплексных экспонент:

$$\begin{aligned}
 S(t_1, t_2) &= \\
 &= A_0 e^{-R_1 t_1} e^{-R_2 t_2} \left[\cos(\pi J t_1) \left(e^{i(\Omega_I + \pi J)t_2} + e^{i(\Omega_I - \pi J)t_2} \right) + \right. \\
 &\quad \left. + i \sin(\pi J t_1) \left(e^{i(\Omega_I + \pi J)t_2} - e^{i(\Omega_I - \pi J)t_2} \right) \right] = \\
 &= A_0 e^{-R_1 t_1} e^{-R_2 t_2} \left([\cos(\pi J t_1) + i \sin(\pi J t_1)] e^{i(\Omega_I + \pi J)t_2} + \right. \\
 &\quad \left. + [\cos(\pi J t_1) - i \sin(\pi J t_1)] e^{i(\Omega_I - \pi J)t_2} \right) = \\
 &= A_0 e^{-R_1 t_1} e^{-R_2 t_2} \left[e^{i\pi J t_1} e^{i(\Omega_I + \pi J)t_2} + e^{-i\pi J t_1} e^{i(\Omega_I - \pi J)t_2} \right].
 \end{aligned}$$

После преобразования (5) получается спектр, содержащий два пика со смешанной фазой с координатами $\left\{ \frac{\Omega_I}{2\pi} + \frac{J}{2}, +\frac{J}{2} \right\}$ и $\left\{ \frac{\Omega_I}{2\pi} - \frac{J}{2}, -\frac{J}{2} \right\}$ (Гц) (расчетный спектр для последовательности α приведен на рис. 5, а, соответствующий экспериментальный спектр — на рис. 6). Изменения относительных фаз импульсов и приемника не приводят к изменению типа модуляции и соответственно не позволяют применить преобразование Стейтса для получения спектра с пиками поглощения $A_1 A_2$. Поэтому для получения фазочувствительного спектра с сигналами поглощения требуется модифицировать импульсную последовательность.

Первая возможность модификации состоит в применении развязки в период накопления (импульсные последовательности β и γ характеризуются одинаковыми спектрами (рис. 5, б). При этом элиминируется вклад от $2\hat{I}_y \hat{S}_z$ и изменяется эволюция \hat{I}_x в период действия развязки, что приводит к появлению сигнала $e^{i\Omega_I t_2}$ (так

как не происходит эволюции под действием спин-спинового взаимодействия). Регистрируется сигнал

$$S(t_1, t_2) = A_0 e^{-R_1 t_1} e^{-R_2 t_2} \cos(\pi J t_1) e^{i\Omega_I t_2}.$$

После применения к нему косинус-преобразования Фурье по t_1 и комплексного преобразования Фурье по t_2 получается спектр, содержащий два пика $\left\{ \frac{\Omega_I}{2\pi}, -\frac{J}{2} \right\}$ и $\left\{ \frac{\Omega_I}{2\pi}, +\frac{J}{2} \right\}$ (Гц) в форме чистого поглощения по обоим частотным измерениям. Следует отметить, что по умолчанию математическое обеспечение большинства спектрометров производит преобразование (5) сигнала, в результате чего получается спектр с пиками со смешанной фазой (соответствующий экспериментальный спектр приведен на рис. 7, сверху). Для получения спектра с сигналами поглощения по обоим измерениям одним из решений является обнуление мнимой части спектра после преобразования Фурье по t_2 и фазовой коррекции спектра по Ω_2 (рис. 7, снизу).

Вторая возможность модификации состоит в перенесении члена $\sin(\pi J t_1) \cdot 2\hat{I}_y \hat{S}_z$ в ненаблюдаемую многоквантовую когерентность $\sin(\pi J t_1) \cdot 2\hat{I}_y \hat{S}_y$ путем добавления дополнительного $\frac{\pi}{2}$ -импульса по спину S (последовательность δ). В результате будет регистрироваться сигнал

$$S(t_1, t_2) = A_0 e^{-R_1 t_1} e^{-R_2 t_2} \cos(\pi J t_1) \left(e^{i(\Omega_I + \pi J)t_2} + e^{i(\Omega_I - \pi J)t_2} \right).$$

После применения к нему косинус-преобразования Фурье по t_1 и комплексного преобразования Фурье по t_2 получается спектр, содержащий четыре пика (8) в форме чистого поглощения по обоим частотным измерениям. Теоретический спектр для последовательности δ приведен на рис. 5, в, экспериментальный — на рис. 8.

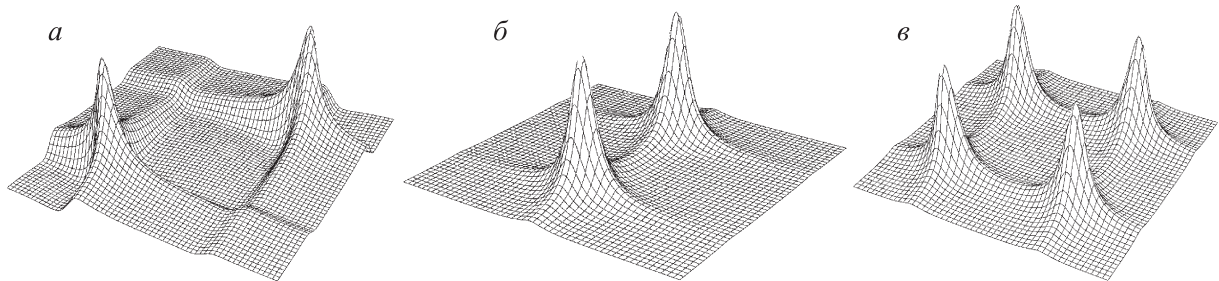


Рис. 5. Вид двумерных гетероядерных J -спектров, рассчитанных для импульсных последовательностей α (а); β, γ (б); δ (в) (см. рис. 4)

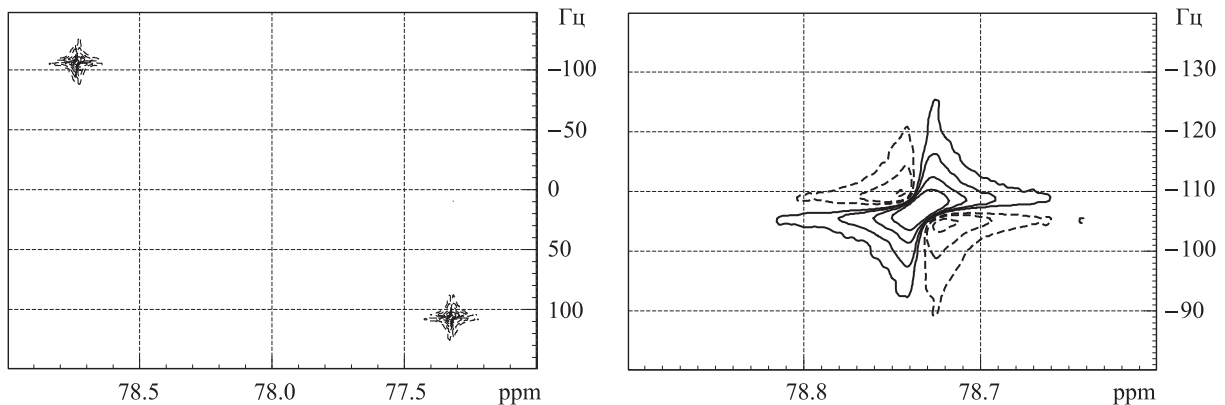


Рис. 6. Экспериментальный J -спектр для импульсной последовательности α

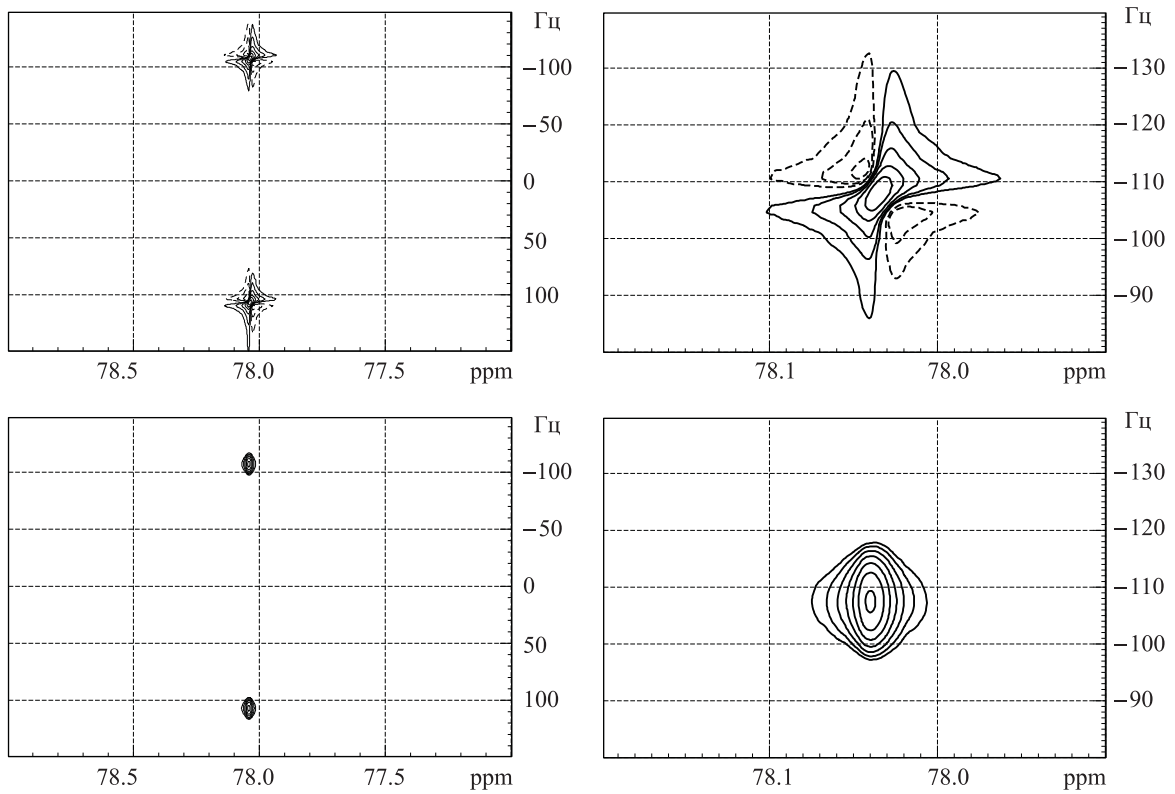


Рис. 7. Экспериментальные J -спектры для импульсной последовательности β . Верхний получен при стандартной обработке сигнала, нижний — при модифицированной (см. текст)

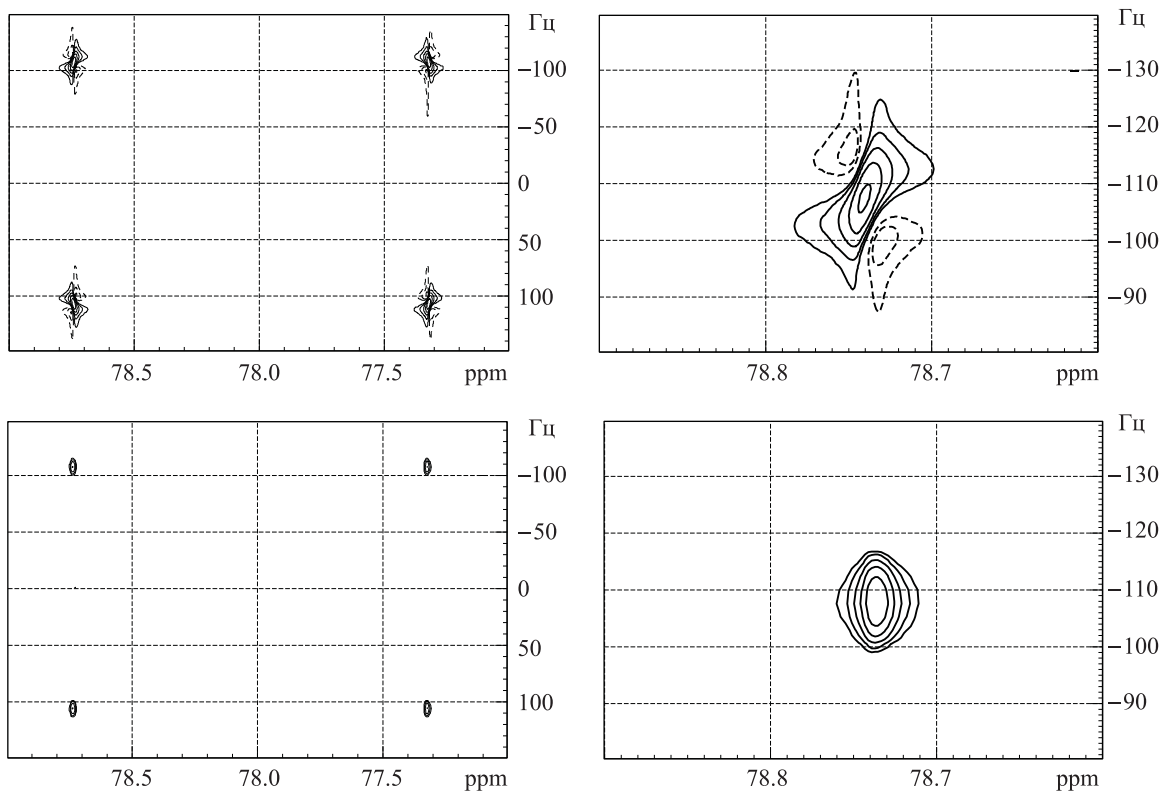


Рис. 8. Экспериментальные J -спектры для импульсной последовательности δ . Верхний получен при стандартной обработке сигнала, нижний — при модифицированной (см. текст)

При этой схеме обработки следует проводить обнуление мнимой части спектра после преобразования сигнала по t_2 .

3. Экспериментальная часть

Экспериментальные спектры ЯМР 10% раствора CHCl_3 в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ регистрировались на приборе Bruker AV-600 с использованием стандартных (γ) и модифицированных (α , β , δ) импульсных последовательностей, содержащих фазовый цикл EXORCYCLE [10, с. 390]. Обработка спектров проводилась с применением пакета программного обеспечения Bruker XWIN-NMR 3.5.

Теоретические спектры (рис. 3, 5) были рассчитаны исходя из приведенных выше выражений для спектров, содержащих комбинации лоренцевых форм линий по каждому измерению, а также указанных координат пиков.

Заключение

В настоящей работе изучена взаимосвязь импульсной последовательности, алгоритма регистрации и режима обработки данных с видом двумерного гетероядерного J -спектра. Предложена схема оптимального преобразования экспериментального двумерного сигнала ССИ, позволяющая получить фазочувствительный спектр, содержащий пики поглощения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-03-00779-а).

Список литературы

1. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях. М., 1990.
2. Вах А. Two-dimensional nuclear magnetic resonance in liquids. Dordrecht, 1982.
3. Castellano S.M., Bothner-By A.A. // J. Chem. Phys. 1964. **41**, N 12. P. 3863.
4. Голотвин С.С., Чертков В.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 3. С. 444.
5. Зубков С.В., Голотвин С.С., Чертков В.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2002. № 7. С. 1129.
6. Pell A.J., Keeler J. // J. Magnet. Reson. 2007. **189**, N 2. P. 293.
7. Rastrelli F., Bagno A. // J. Magnet. Reson. 2006. **182**, N 1. P. 29.
8. Bodenhausen G., Freeman R., Niedermeyer R., Turner D.L. // J. Magnet. Reson. 1976. **24**, N 2. P. 291.
9. Bodenhausen G., Freeman R., Turner D.L. // J. Chem. Phys. 1976. **65**, N 2. P. 839.
10. Keeler J. Understanding NMR Spectroscopy. GB Chippenham, Wiltshire, 2005.
11. Davis A.L., Laue E.D., Keeler J. et al. // J. Magnet. Reson. 1991. **94**, N 3. P. 637.
12. States D.J., Haberkorn R.A., Ruben D.J. // J. Magnet. Reson. 1982. **48**, N 2. P. 286.
13. Keeler J., Neuhaus D. // J. Magnet. Reson. 1985. **63**, N 3. P. 454.
14. Sorensen O.W., Eich G.W., Levitt M.H. et al. // Progr. in Nucl. Magnet. Reson. Spectrosc. 1984. **16**. P. 163.

Connection of the pulse experiment parameters with the shape of the heteronuclear NMR J -spectrum

D. O. Sinitsyn¹, D. A. Cheshkov^{2,3}, V. A. Chertkov^{2,a}

¹ Faculty of Mechanics and Mathematics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

² Faculty of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

³ State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow 105118, Russia.

E-mail: ^a chertkov@org.chem.msu.ru.

The impact of the type of the pulse sequence, the registration algorithm and the data processing regime on the shape of the two-dimensional heteronuclear J -spectrum are studied. It is shown that the widely used processing techniques for two-dimensional heteronuclear J -spectra can lead to distortion of lineshapes and a significant loss of information. We suggest a scheme of optimal transformation of the free induction decay signal which allows to obtain a phase-sensitive spectrum with cross-peaks having absorption lineshapes in both frequency coordinates. The result was tested experimentally on chloroform-¹³C — a model spin system of the AX type.

Keywords: 2D-NMR, J -resolved spectra, pure-phase 2D spectra.

PACS: 82.56.Fk, 82.56.Jn.

Received 14 June 2010.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 3(2011).

Сведения об авторах

1. Синицын Дмитрий Олегович — аспирант; тел.: (495) 939-39-40, e-mail: d_sinitsyn@mail.ru.

2. Чешков Дмитрий Александрович — науч. сотр.; тел.: (495) 637-59-70, e-mail: dcheshkov@gmail.com.

3. Чертков Вячеслав Алексеевич — докт. хим. наук, ст. науч. сотр.; тел.: (495) 939-53-78, e-mail: chertkov@org.chem.msu.ru.