

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Квантовая радиофизика

Лекция 3

Санкт-Петербург, 2018



Ядерная намагниченность

- ✓ У большого ($>10^6$) набора ядер с ненулевым спином, помещенного во внешнее постоянное магнитное поле, существует ненулевой магнитный момент
- ✓ Величина магнитного момента определяется индукцией магнитного поля, гиромагнитным отношением ядра, числом ядер, спином и температурой ансамбля

$$M_0 \approx N \frac{\gamma^2 \hbar^2 I(I + 1)}{3kT} B_0$$



Уравнения Блоха

- ✓ Движение ядерной намагниченности описывается уравнениями Блоха в стационарной или вращающейся системе координат

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma[\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0]$$

$$\left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt}\right)_{rot} = [\boldsymbol{\mu} \times (\mathbf{B}_0 + \boldsymbol{\Omega}/\gamma)]$$



Намагниченность в лабораторной системе координат

- ✓ В лабораторной системе координат намагниченность прецессирует с ларморовой частотой, пропорциональной величине магнитного поля и гиромагнитному отношению ядра

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

- ✓ Разность фаз прецессии всех элементарных намагниченностей приводит к нулевому среднему значению равновесной поперечной намагниченности и ненулевому значению продольной $= M_0$



Намагниченность во вращающейся системе координат

- ✓ В системе координат, вращающейся вокруг направления магнитного поля с частотой ω_0 в присутствии переменного магнитного поля круговой поляризации частоты ω_0 , перпендикулярного постоянному магнитному полю намагниченность совершает поворот вокруг эффективного поля
- ✓ Воздействие импульса переменного магнитного поля на систему характеризуется углом поворота

$$\theta = \gamma B_1 \tau$$



Спад свободной индукции

- ✓ После воздействия РЧ-импульса на продольную намагниченность возникает поперечная составляющая намагниченности, которая вращается вокруг B_0 частотой ω_0

$$\mu_{\perp} = M_0 \sin \theta e^{-i\omega_0 t}$$

- ✓ При наличии приёмной РЧ катушки в ней возникает ЭДС

$$\xi \sim M_0 \omega_0 \sin \theta e^{-i\omega_0 t}$$



Релаксация продольной составляющей намагниченности

- ✓ Из анализа разностей заселенности изолированного спинового ансамбля следует, что намагниченность будет возвращаться к величине M_0

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = -\frac{M_z(t) - M_0}{T_1}$$

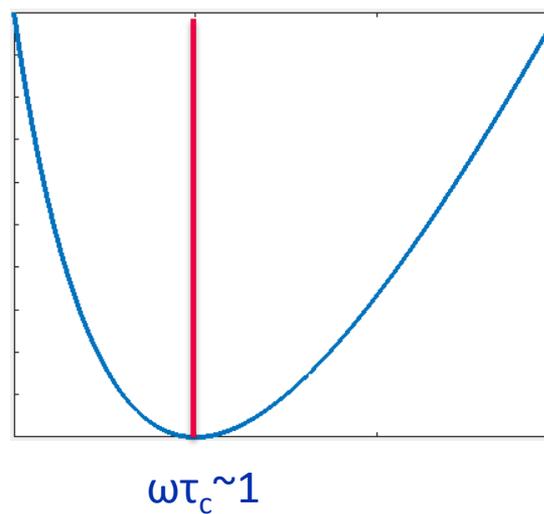
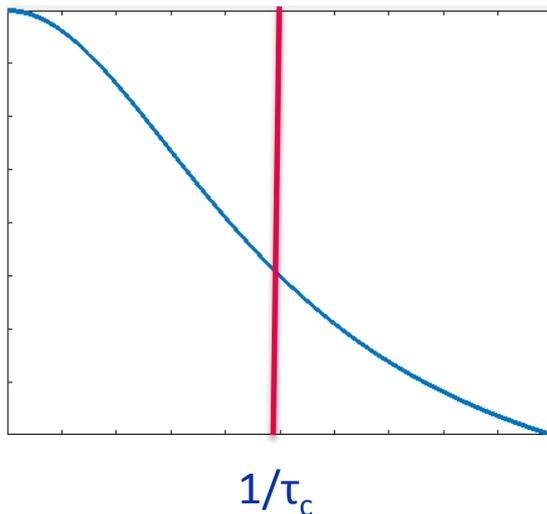
- ✓ После интегрирования

$$M_z(t) = M_0 - (M_0 - M_z(0))e^{-\frac{t}{T_1}}$$

Связь с молекулярным движением

- ✓ Связь времени релаксации с молекулярным движением описывается через распределение спектральной плотности стохастической функции

$$J(\omega) \sim \frac{\tau_c}{1 + \tau_c^2 \omega^2}$$





Поперечная намагниченность

- ✓ Релаксация поперечной компоненты намагниченности феноменологически описывается путём введения в уравнения Блоха релаксационных членов

$$\frac{dM_x(t)}{dt} = -\frac{M_x(t)}{T_2}$$
$$\frac{dM_y(t)}{dt} = -\frac{M_y(t)}{T_2}$$

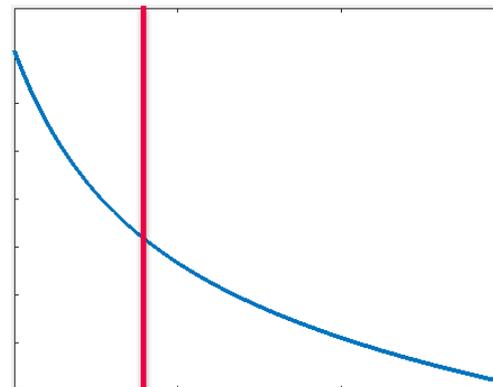
- ✓ После интегрирования и приведения к форме M_{\perp}

$$M_{\perp}(t) = M_{\perp}(0)e^{-\frac{t}{T_2}}$$

Связь с молекулярным движением

- ✓ Поперечная релаксация также зависит от микроскопических магнитного поля, неоднородностей

$$J(\omega) \sim \tau_c + \frac{\tau_c}{1 + \tau_c^2 \omega^2}$$



$\omega\tau_c \sim 1$

Спектроскопия ЯМР



Суммарная намагниченность

✓ Рассмотрим спиновый ансамбль с учетом следующих эффектов:

- Суммарная равновесная намагниченность
- РЧ импульс для поворота намагниченности в перпендикулярную плоскость
- T_1 и T_2 релаксация

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = -\frac{M_z(t) - M_0}{T_1}$$

$$\frac{dM_{\perp}(t)}{dt} = i\gamma B_0 M_{\perp}(t) - \frac{M_{\perp}(t)}{T_2}$$

Суммарная намагниченность

- ✓ В стационарной системе координат – вращение и релаксация к стационарному состоянию

$$M_z(t) = M_0 - (M_0 - M_z(0))e^{-\frac{t}{T_1}}$$

$$M_{\perp}(t) = M_{\perp}(0)e^{-i\gamma B_0 t} e^{-\frac{t}{T_2}}$$





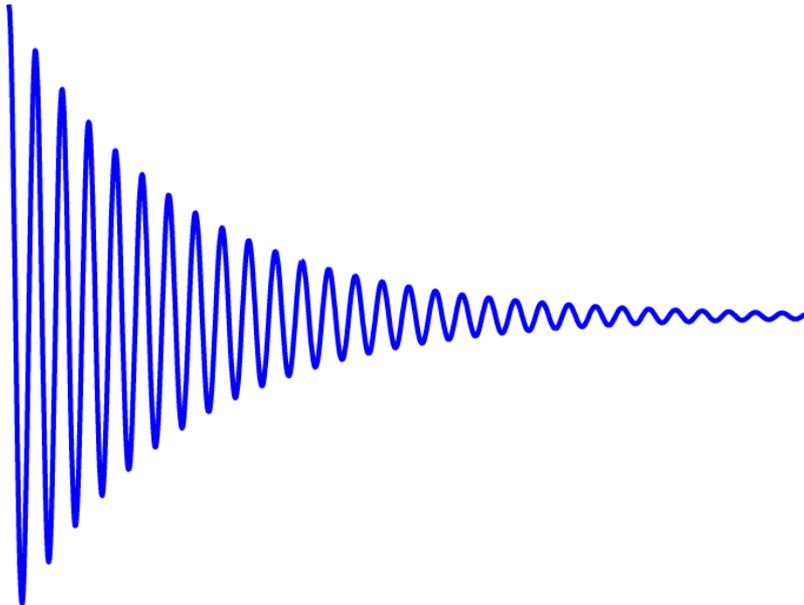
Сигнал свободной индукции

- ✓ ЭДС, наводимое в катушке, вращающейся намагниченностью (с учетом релаксационных эффектов)

$$\xi = m e^{-\frac{t}{T_2}} \omega_0 \frac{\mu_0}{2a} \sin(\omega_0 t)$$

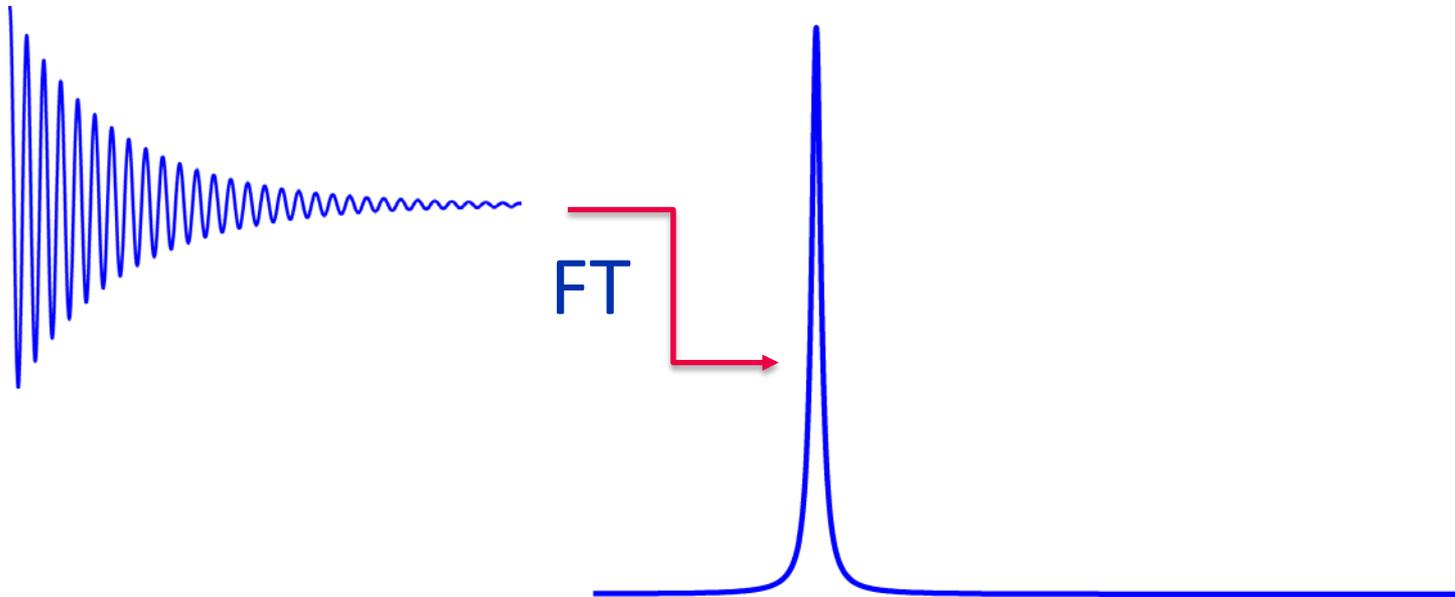
Спад свободной индукции

- ✓ Сигнал, наблюдаемый в приёмной катушке (ЭДС)
- ✓ FID



Спектр FID

- ✓ Спектр ССИ – линия Лоренцева типа

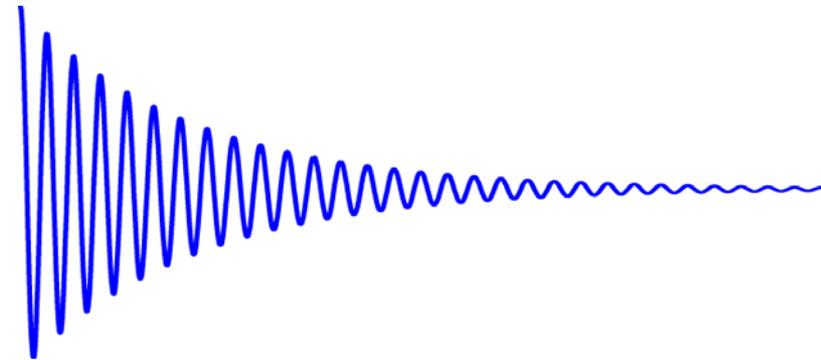




Спад намагниченности и его спектр

- ✓ Спад свободной индукции (FID)

$$S(t) = S_0 e^{i\omega_0 t} e^{-\frac{t}{T_2}}$$



- ✓ Преобразование Фурье

$$S(\omega) = S_0 \frac{\frac{1}{T_2} + i(\omega - \omega_0)}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{T_2^2}}$$

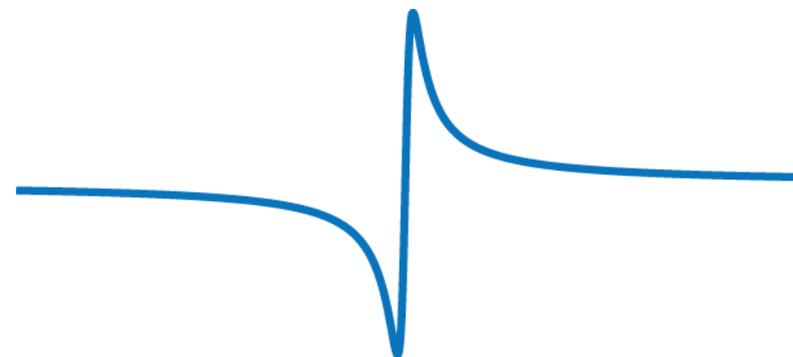
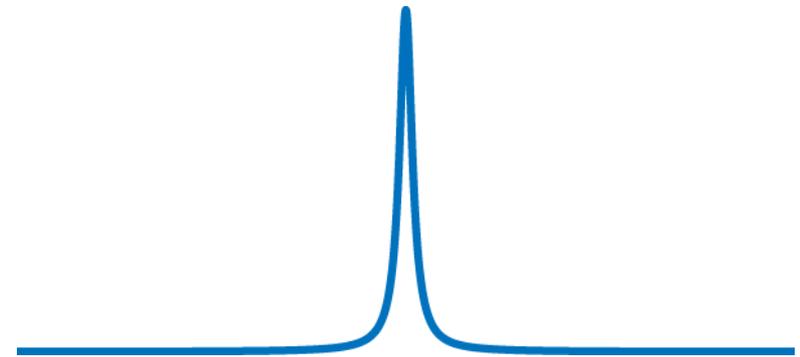


Поглощение и дисперсия

✓ Вещественная и мнимая части спектра

$$A(\omega) = S_0 \frac{\frac{1}{T_2}}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{T_2^2}}$$

$$D(\omega) = S_0 \frac{(\omega - \omega_0)}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{T_2^2}}$$





Фаза спектра

- ✓ Неизвестная начальная фаза сигнала

$$S(t) = S_0 e^{i\varphi} e^{i\omega_0 t} e^{-\frac{t}{T_2}}$$

- ✓ Спектр сигнала

$$S(\omega) = S_0 e^{i\varphi} e^{i\omega_0 t} e^{-\frac{t}{T_2}}$$

$$S(\omega) = S_0 [(A(\omega) \cos \varphi - D(\omega) \sin \varphi)] \\ + iS_0 [(D(\omega) \cos \varphi + A(\omega) \sin \varphi)]$$



Составляющие спектра

✓ Взаимоперпендикулярные компоненты $A(\omega)$ и $D(\omega)$

✓ При $\varphi=0$

$$S(\omega) = S_0[A(\omega) + iD(\omega)]$$

✓ При $\varphi=\pi/2$

$$S(\omega) = S_0[-D(\omega) + iA(\omega)]$$

✓ Квадратурное детектирование

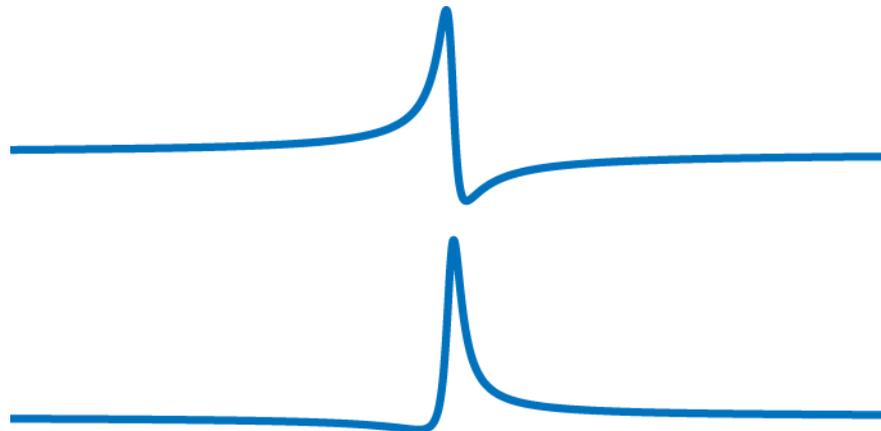
Фазирование спектра

- ✓ Детектирование сигналов

$$S_x(\omega) = S_0[(A(\omega) \cos \varphi - D(\omega) \sin \varphi)]$$

$$S_y(\omega) = S_0[(D(\omega) \cos \varphi + A(\omega) \sin \varphi)]$$

- ✓ Спектр комплексного сигнала





Коррекция фазы

- ✓ Нулевой порядок

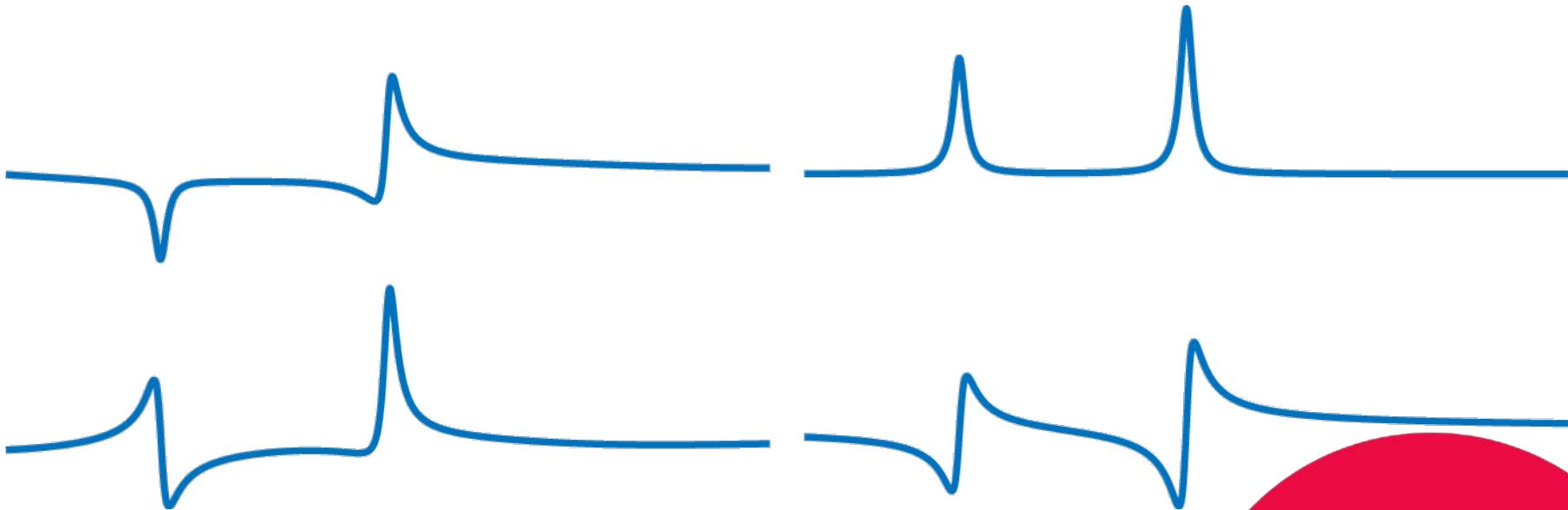
$$S_{corr}(\omega) = e^{-i\varphi_1} (S_x + iS_y)$$

- ✓ Первый порядок (для частичной коррекции нерезонансных эффектов)

$$S_{corr}(\omega) = e^{-i\varphi_2\omega} (S_x + iS_y)$$

Коррекция спектров

✓ Два порядка коррекции фазы





Связь релаксации и формы линии

- ✓ Спектр поглощения

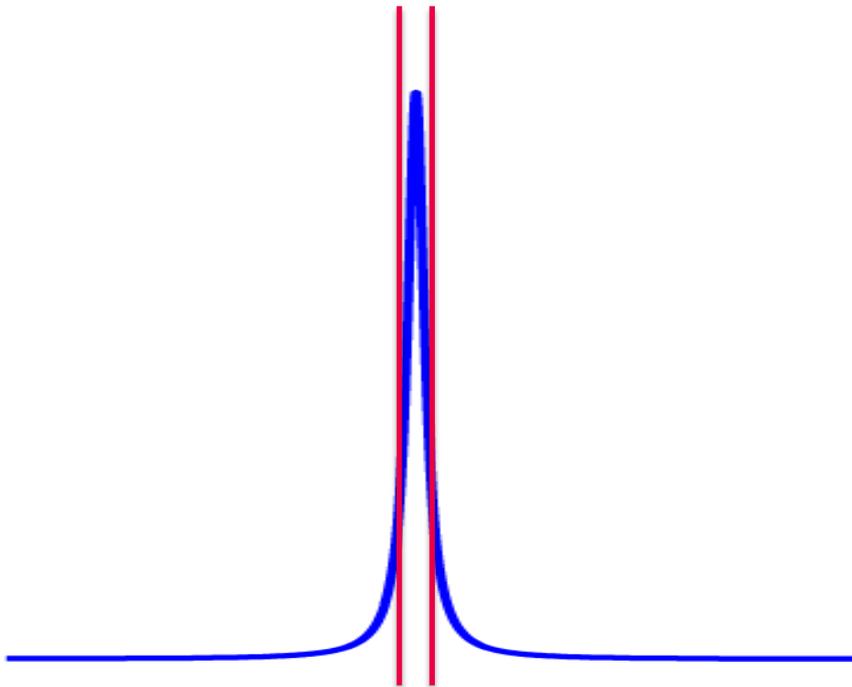
$$A(\omega) = S_0 \frac{\frac{1}{T_2}}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{T_2^2}}$$

- ✓ Полуширина на половине высоты

$$\frac{1}{2} A(\omega_0) = A(\omega) \quad \rightarrow \quad \frac{1}{T_2} = \Delta\omega$$

Связь релаксации и формы линии

- ✓ Полная ширина на половине высоты



$$FWHM = \frac{1}{\pi T_2}$$



Химический сдвиг

- ✓ При помещении ядра в магнитное поле возникает не только взаимодействие ядра с полем, но и окружающих электронов с полем
- ✓ Движение электронов создает микроскопические токи, а следовательно магнитные поля
- ✓ Во взаимодействие ядер с магнитным полем вносится возмущение



Константы химического экранирования

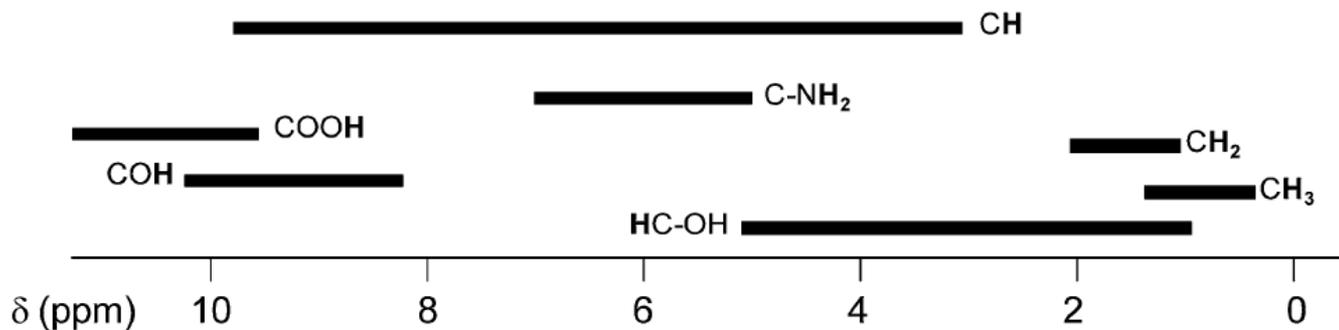
- ✓ Результат внесения возмущения описывается корректировкой поля, в котором осуществляется прецессия ядерной намагниченности (локального поля)

$$B_{loc} = (1 - \sigma)B_0$$

- ✓ σ – константа химического экранирования определяет сдвиг частоты наблюдаемого пика ЯМР в зависимости от химического окружения

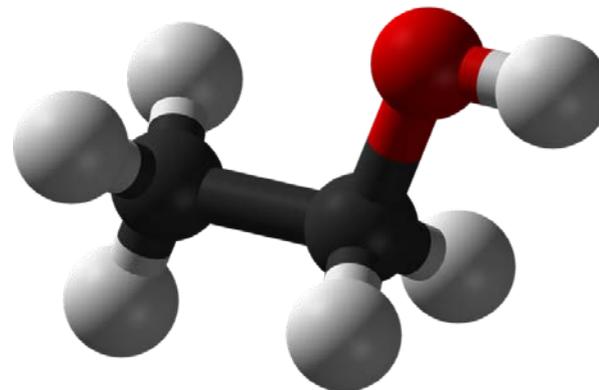
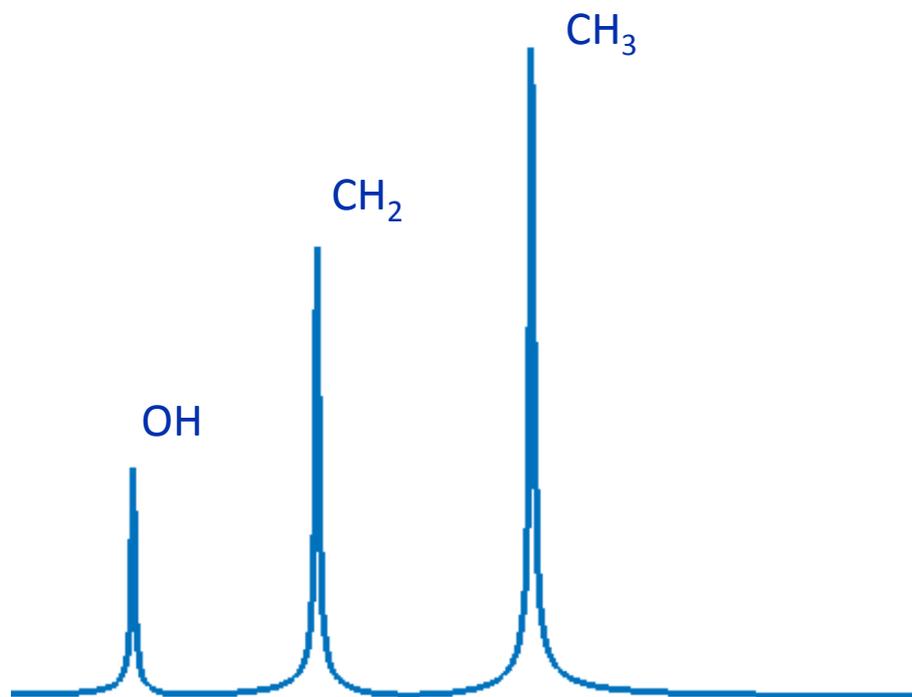
Величина экранирования

- ✓ Зависит напрямую от поля
- ✓ Для удобства измерения в различных полях измеряется в относительных единицах (ppm)
- ✓ Измеряется относительно стандарта



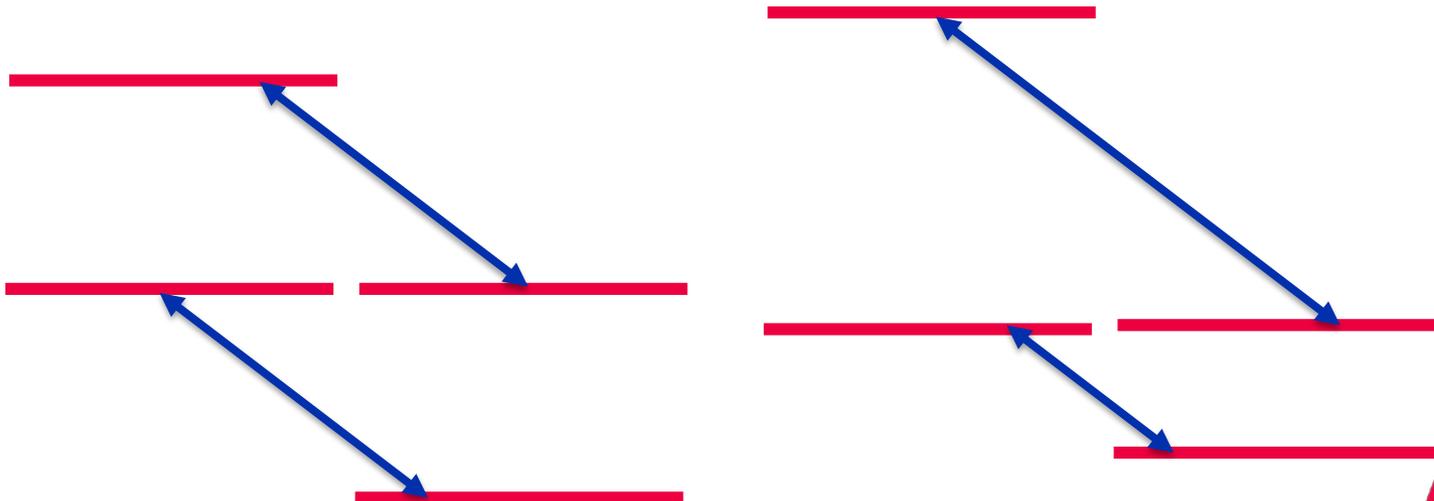
Измерение экранирования

- ✓ Магнитноэквивалентные состояния ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$)



Расщепление линий

- ✓ Спин-спиновые взаимодействия приводят к смещению энергетических уровней

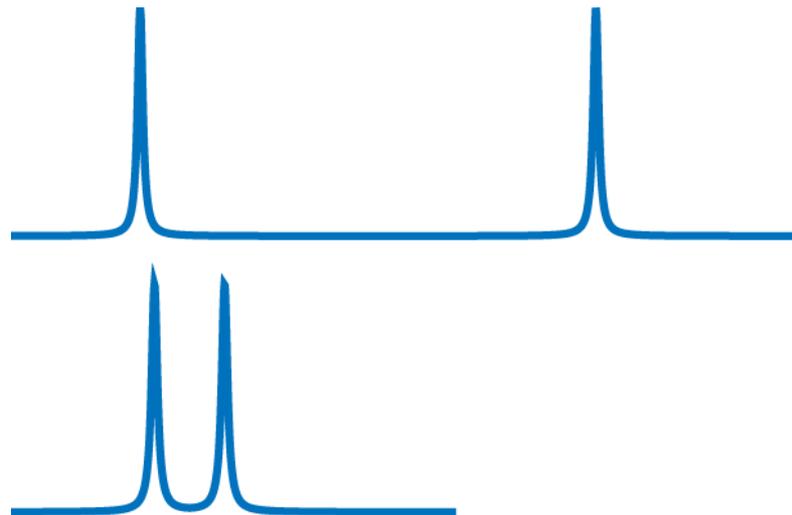


Ширина спектра

- ✓ Теорема Найквиста – полоса пропускания спектра определяется частотой оцифровки

$$\frac{1}{\Delta t} = 2\pi\Delta\omega$$

- ✓ Aliasing

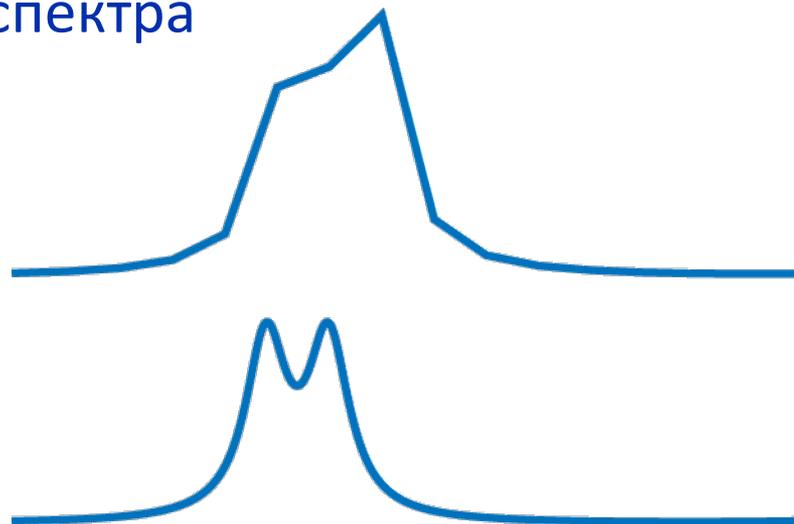


Разрешение в спектре

- ✓ Аналогично частоте оцифровки

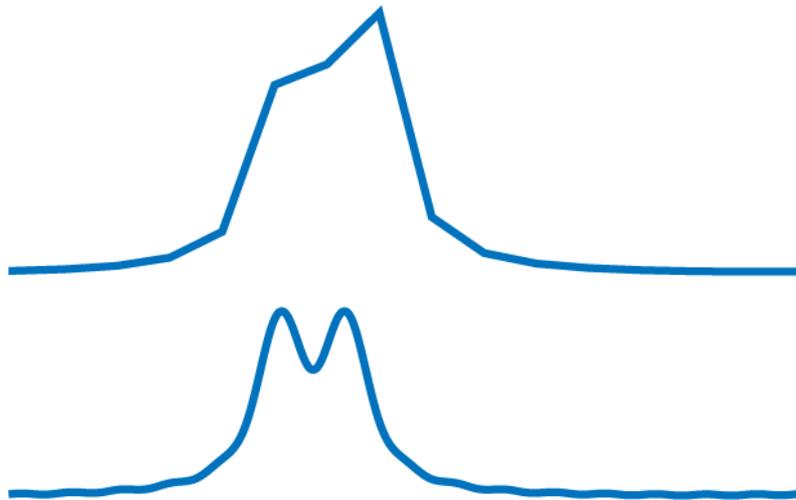
$$\frac{1}{2\pi\Delta\omega} = T_{dig}$$

- ✓ Длина записи сигнала влияет на цифровое разрешение спектра



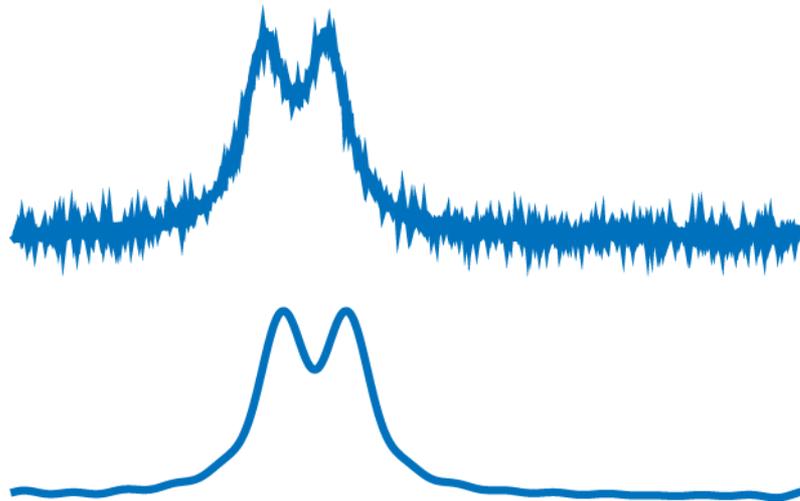
Дополнение нулями

- ✓ Искусственное увеличение T_{dig}



Шум при дополнении нулями

- ✓ Меньшая мощность шума





Соотношение сигнал/шум

- ✓ При сложении двух стохастических сигналов их мощности интенсивность растёт $\sim N$
- ✓ При сложении когерентных сигналов складываются их амплитуды, соответственно мощность растёт $\sim N^2$
- ✓ Таким образом, соотношение сигнал/шум при накоплении сигнала (ЯМР, в том числе) растёт пропорционально \sqrt{N}

Макроскопические релаксационные эффекты



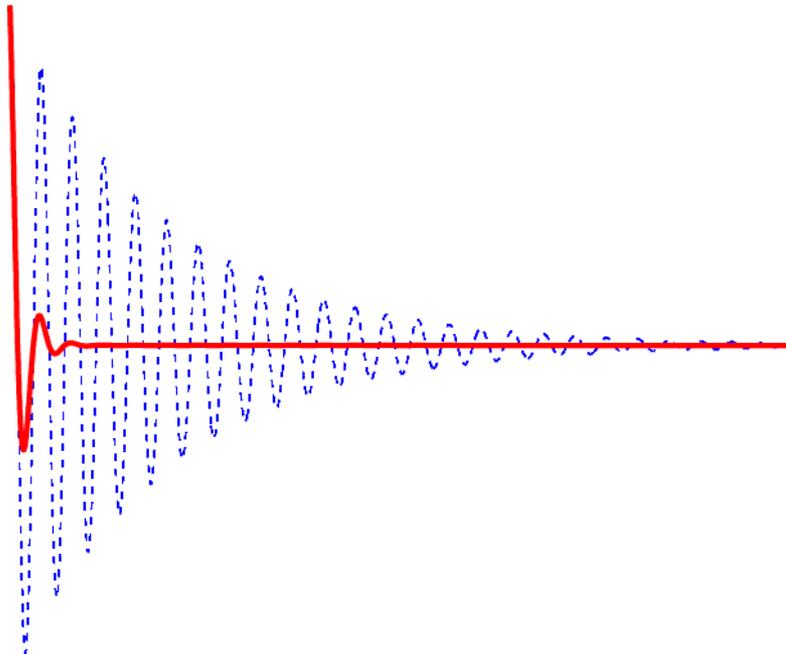
Макроскопическая неоднородность магнитного поля

- ✓ Кроме локальных микроскопических неоднородностей магнитного поля в образце также может существовать макроскопическое распределение магнитного поля



Расфазирование намагниченности

- ✓ В результате расфазирования макроскопической намагниченности детектируемый FID спадает гораздо быстрее



Время релаксации T_2^*

- ✓ Для ускоренного затухания можно ввести своё эффективное время релаксации T_2^*

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta B_0$$

- ✓ T_2^* не связано с молекулярным движением и спин-спиновыми взаимодействиями, а отображает степень неоднородности используемого магнитного поля
- ✓ Возможен шимминг по длине FID

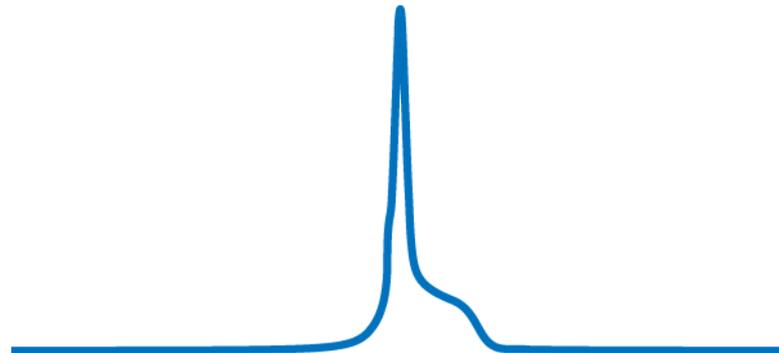


Форма линии и однородность поля

- ✓ В реальных спектрах при малых неоднородностях B_0 – однородное уширение линии

$$\frac{1}{T_2^*} = \Delta\omega = \gamma\Delta B_0$$

- ✓ Неоднородное уширение линии





УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Спасибо за внимание!

Санкт-Петербург, 2018