

Квантовая радиофизика _{Лекция} 4

Ядерная намагниченность

- У большого (>10⁶) 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

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

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

ITSMOre than a UNIVERSITY



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 = M₀

ITSMOre than a UNIVERSITY

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

У Из анализа разностей заселенности изолированного спинового ансамбля следует, что намагниченность будет возвращаться к величине M₀

$$\frac{dM_{z}(t)}{dt} = -\frac{M_{z}(t) - M_{0}}{T_{1}}$$

После интегрирования

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

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 М

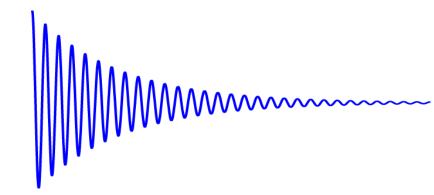
$$M_{\perp}(t) = M_{\perp}(0)e^{-\frac{t}{T_2}}$$

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

У Вещественная и мнимая части спектра

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

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



Константы химического экранирования

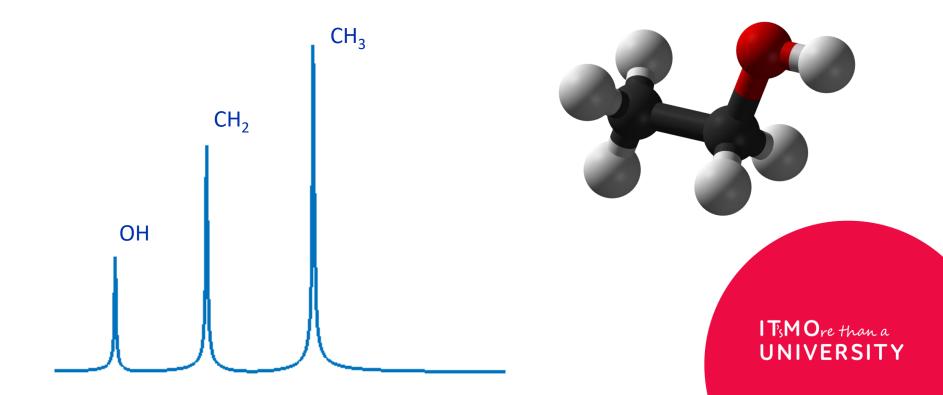
 Результат внесения возмущения описывается корректировкой поля, в котором осуществляется прецессия ядерной намагниченности (локального поля)

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

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

Измерение экранирования

▼ Магнитноэквивалентные состояния (СН₃-СН₂-ОН)





Макроскопические псевдорелаксационные эффекты





Время релаксации Т2*

▼ Для ускоренного затухания можно ввести своё эффективное время релаксации T₂*

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

- ▼ Т₂* не связано с молекулярным движением и спинспиновыми взаимодействиями, а отображает степень неоднородности используемого магнитного поля
- ▼ Возможен шимминг по длине FID

Обратная связь приёмного контура с намагниченностью

- Опри наличии конечного сопротивления приёмной системы, наводимое ЭДС будет создавать конечной ток в приёмной катушке, пропорциональный ЭДС
- В свою очередь, ток создаёт пропорциональное магнитное поле, отстающее от вращения намагниченности на π/2

$$H_r = kM \sin \theta$$

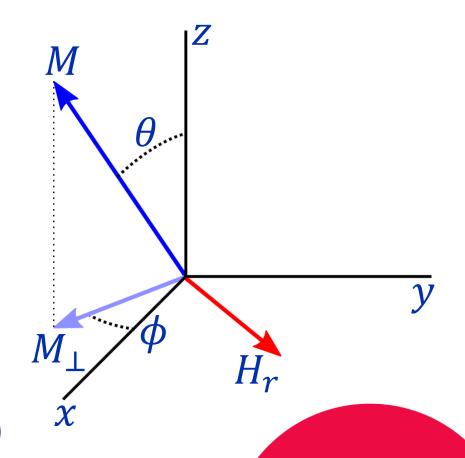
Поле обратной связи

$$H_r = kM \sin \theta$$

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma [\mathbf{M} \times \mathbf{B}]$$

$$M_{x} = M \sin(\theta) \cos(\phi)$$

$$M_y = -M\sin(\theta)\sin(\phi)$$





Уравнения Блоха с учетом обратной связи

▼ Рассмотрим уравнение Блоха для продольной компоненты намагниченности в присутствии поля обратной связи и в отсутствии других РЧ полей

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma M_x k M_0^2 \sin(\theta) \cos(\phi)$$
$$-\gamma M_y k M_0^2 \sin(\theta) \sin(\phi)$$

Обратная связь с намагниченностью

Уравнения для обратной связи с намагниченностью в отсутствии релаксации

$$\frac{dM_Z}{dt} = \gamma k \sin^2(\theta) M_0^2$$

$$\frac{d\theta}{dt} = -\gamma k M_0 \sin(\theta) \qquad k = 2\pi Q f$$

Обратная связь с учетом релаксации

Решение для намагниченности

$$M_z = M_0 \tanh(\gamma k M_0 (t - t_0))$$

$$M_y = -M_0 \operatorname{sech}(\gamma k M_0 (t - t_0)) \sin(\phi)$$

$$M_x = M_0 \operatorname{sech}(\gamma k M_0 (t - t_0)) \cos(\phi)$$

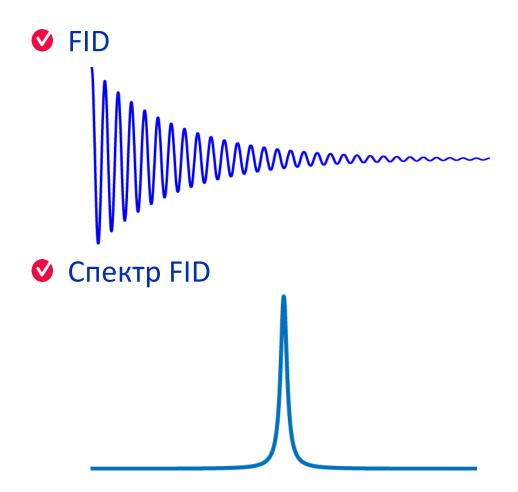
▼ Следствие – искажение формы линии ЯМР



Многоимпульсные методы ЯМР



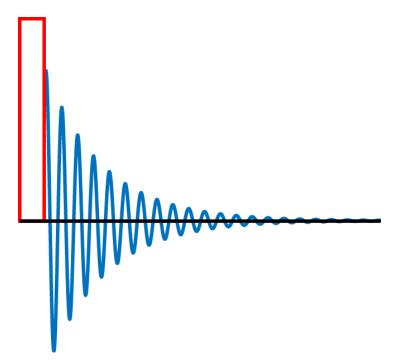
Спад намагниченности и его спектр







Одноимпульсная спектроскопия

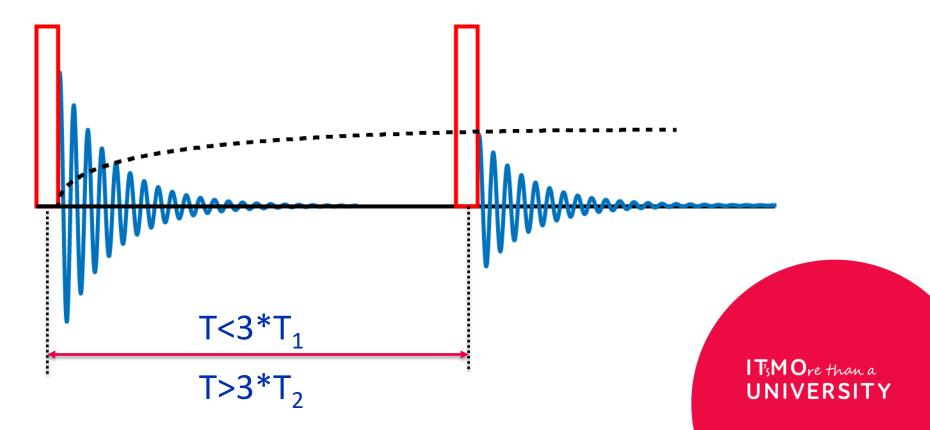


- У Измерение химического сдвига
- ✓ Измерение T₂* или T₂



Измерение T_1

Последовательность 90-90



Величина сигнала

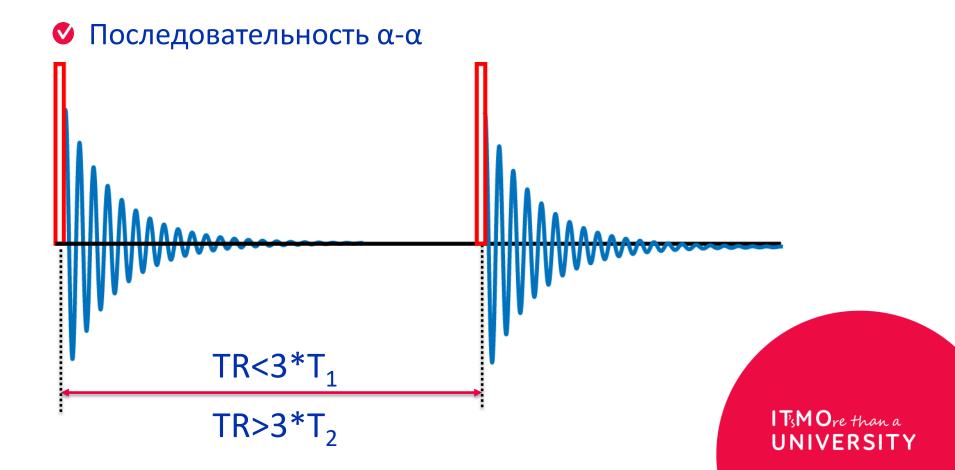
Продольная намагниченность до второго РЧ-импульса

$$M_z(90_{-2}) = M_0 \left(1 - e^{-\frac{T}{T_1}} \right)$$

✓ Интенсивность сигнала после второго РЧ-импульса

$$M_x(90_{+2}) = M_0 \left(1 - e^{-\frac{T}{T_1}}\right)$$

Последовательное насыщение



Продольная намагниченность в квазистационарном состоянии

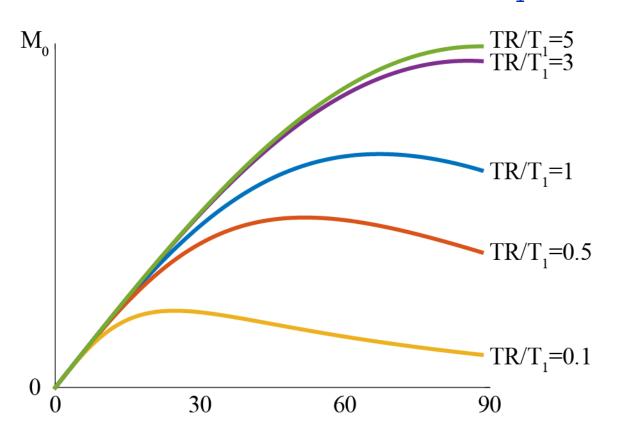
🗸 Последовательность α-α

$$M_Z(0_+) = M_0 \cos \alpha \frac{\left(1 - e^{-\frac{TR}{T_1}}\right)}{\left(1 - \cos \alpha e^{-\frac{TR}{T_1}}\right)}$$

$$M_{\chi}(0_{+}) = M_{0} \sin \alpha \frac{\left(1 - e^{-\frac{TR}{T_{1}}}\right)}{\left(1 - \cos \alpha e^{-\frac{TR}{T_{1}}}\right)}$$

Интенсивность сигнала

♥ Зависимость от соотношения TR/T₁





Сигнал в квазистационарном состоянии

✓ При α=90°

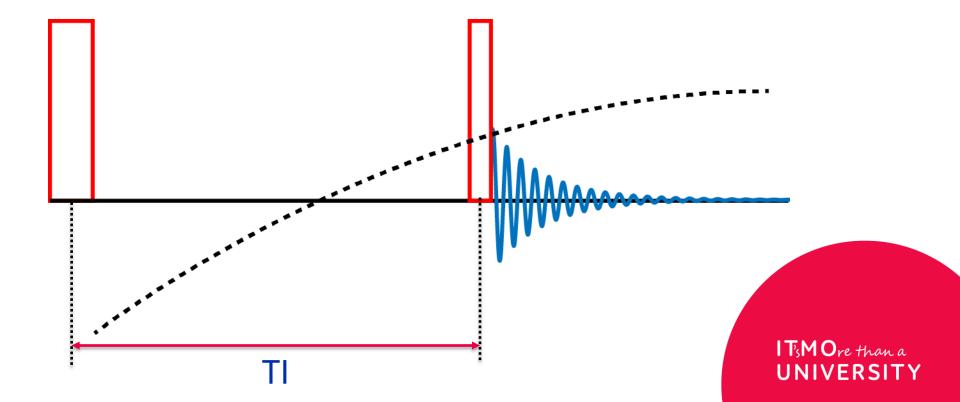
$$M_{\chi}(0_{+}) = M_{0} \left(1 - e^{-\frac{TR}{T_{1}}} \right)$$

Угол Эрнста

$$\cos \alpha_E = e^{-\frac{TR}{T_1}}$$

Инверсия-восстановление

✓ Последовательность 180-90



Инверсия-восстановление

▼ Амплитуда сигнала

$$M_{x}(90_{+}) = M_{0} \left(1 - 2e^{-\frac{TI}{T_{1}}} \right)$$

▼ Нуль-метод

$$T_1 = \frac{TI_0}{\ln 2}$$

Спиновое эхо

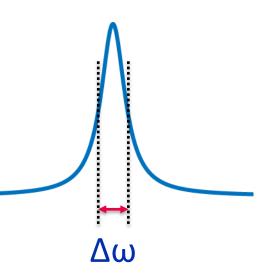
▼ Спад сигнала с постоянной времени Т₂*

✓ Сигнал восстановим после затухания



Эхо в последовательности 90-90

- Два импульса, разнесенные более чем на 2π/Δω порождают эхо-сигнал
- ▼ Амплитуда сигнала



$$M_{x}(t) = \frac{M_{0}}{2} \left[\frac{\sin(\Delta\omega(t-2\tau))}{(t-2\tau)} - \frac{\sin(\Delta\omega t)}{t} \right]$$

Эхо в последовательности 90-180

▼ Амплитуда сигнала

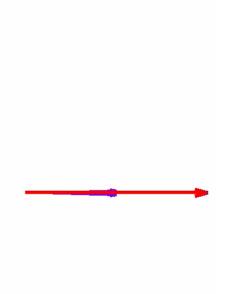
$$M_{\chi}(t,\Delta\omega) = M_0 \cos(\Delta\omega[\tau_1 - \tau_2])$$

- ✓ Любое распределение частот
- ✓ Любое разнесение импульсов



Спиновое эхо

✓ Поведение намагниченности

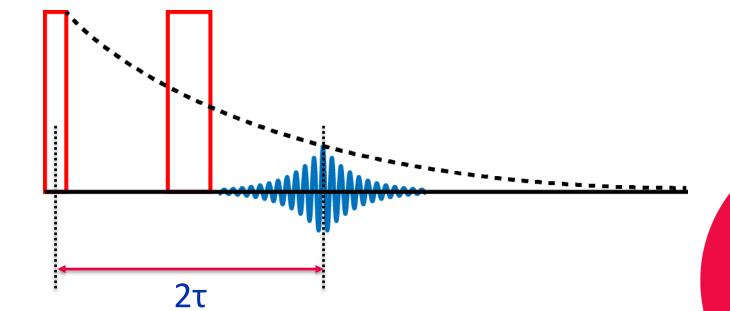


ITSMOre than a UNIVERSITY

Релаксация при 90-180

▼ Амплитуда сигнала

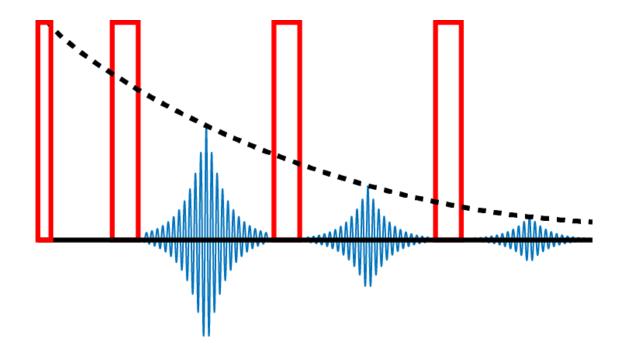
$$M_{\chi}(2\tau) = M_0 e^{-\frac{2\tau}{T_2}}$$



ITSMOre than a UNIVERSITY

Последовательность 90-180-180-...

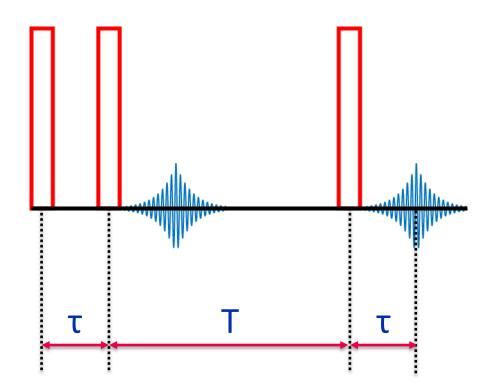
▼ Возможна вторая и более высокие рефокусировки намагниченности





Стимулированное эхо 90-90-90

У Второе эхо в последовательности 90-90-90







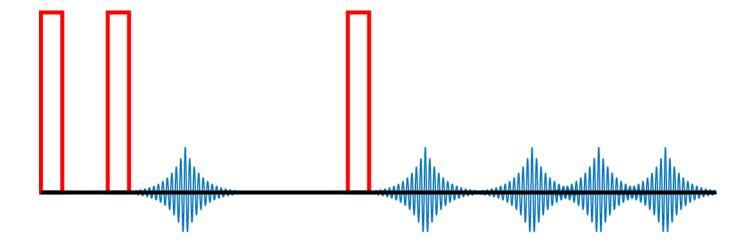
Стимулированное эхо 90-90-90

▼ Амплитуда сигнала

$$M_{\chi}(2\tau) = \frac{M_0}{2}e^{-\frac{T}{T_1}}e^{-\frac{2\tau}{T_2}}$$

Сигналы в последовательности α-α-α

5 сигналов эха



ITsMOre than a UNIVERSITY





Спасибо за внимание!