УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Квантовая радиофизика

Лекция 5

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

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

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

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

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

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

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

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 $M_\perp$

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

Время релаксации T_2^*

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

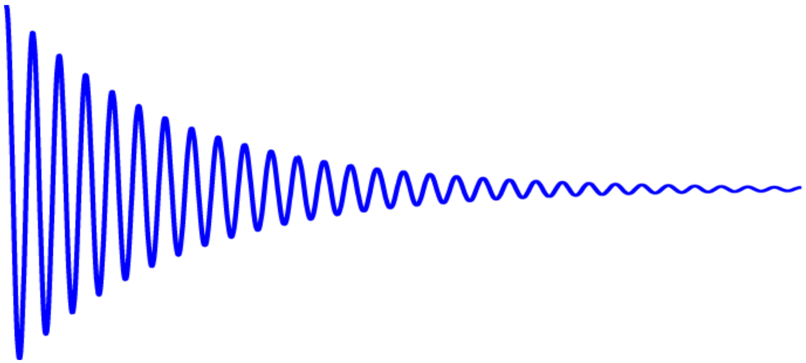
$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta B_0$$

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

Спад намагниченности и его спектр

- Спад свободной индукции (FID)

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



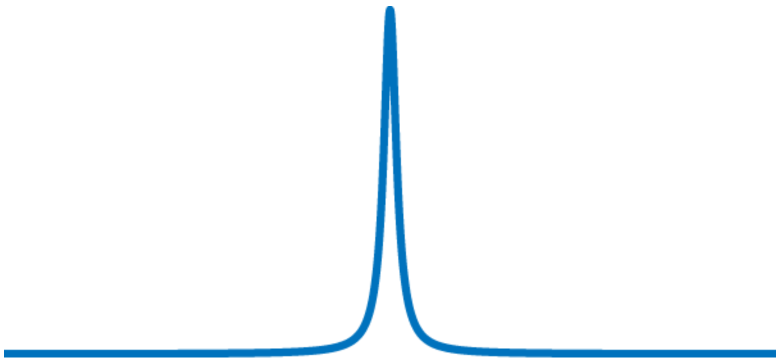
- Преобразование Фурье

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

Поглощение и дисперсия

- Вещественная и мнимая части спектра

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



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

Коррекция фазы

- Нулевой порядок

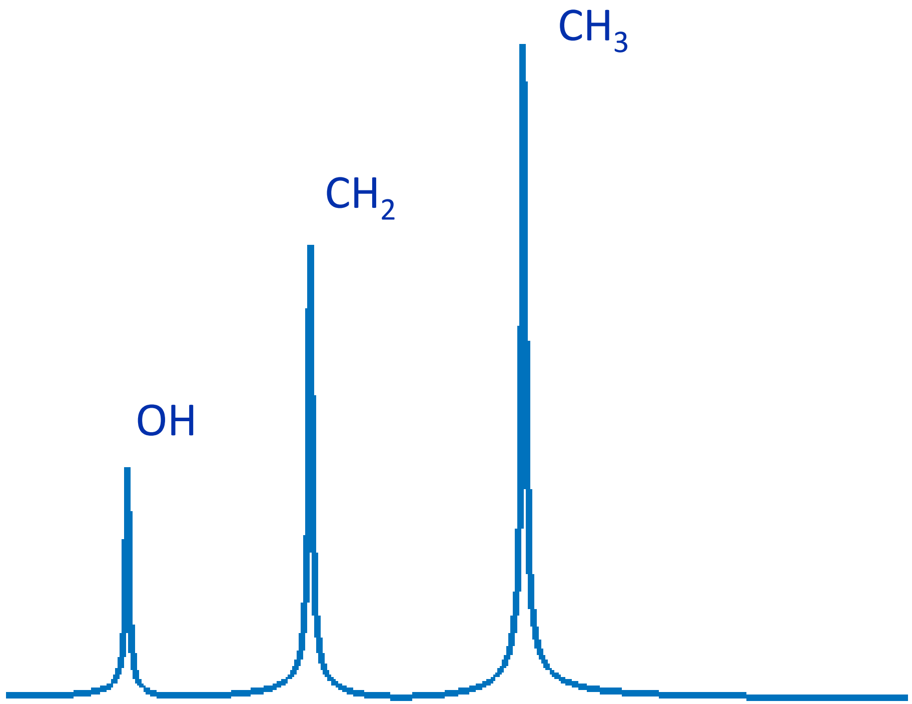
$$S_{corr}(\omega) = e^{-i\varphi_1}(S_x + iS_y)$$

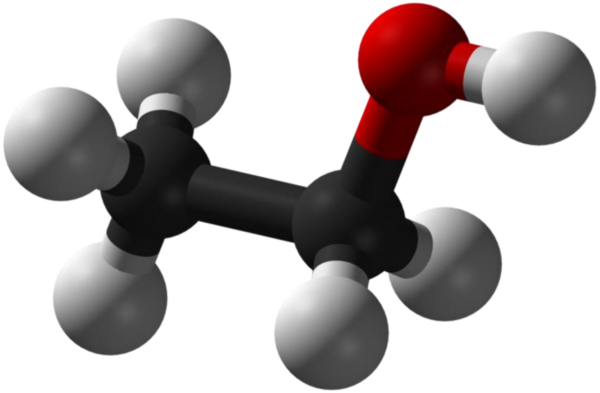
- Первый порядок (для частичной коррекции нерезонансных эффектов)

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

Измерение экранирования

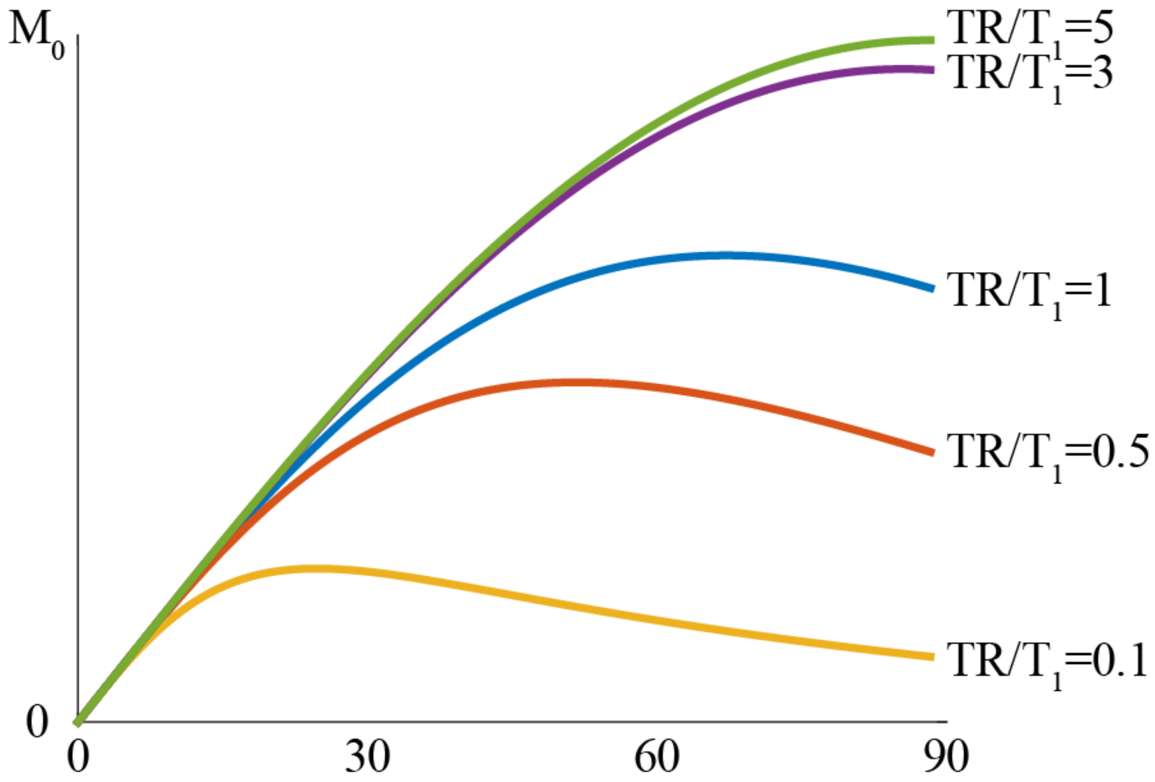
- Магнитноэквивалентные состояния (CH_3-CH_2-OH)





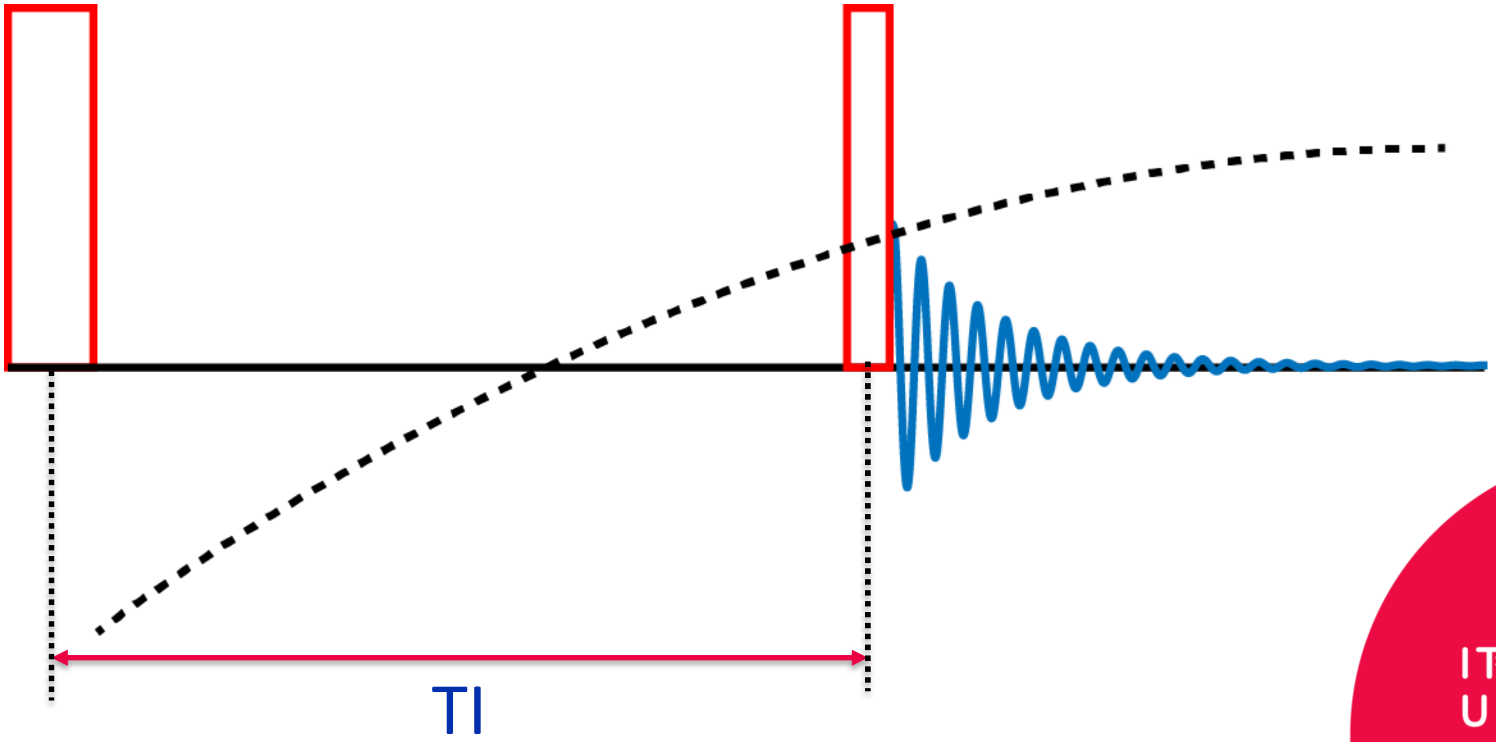
Интенсивность сигнала

- Зависимость от соотношения TR/T_1



Инверсия-восстановление

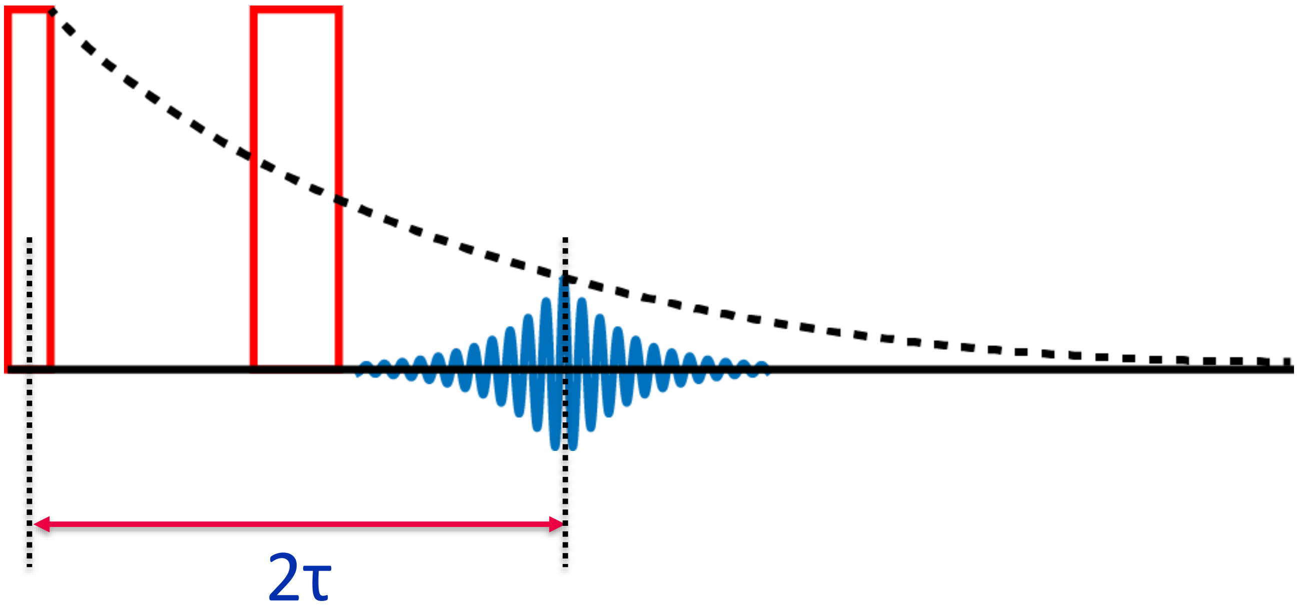
- Последовательность 180-90



Релаксация при 90-180

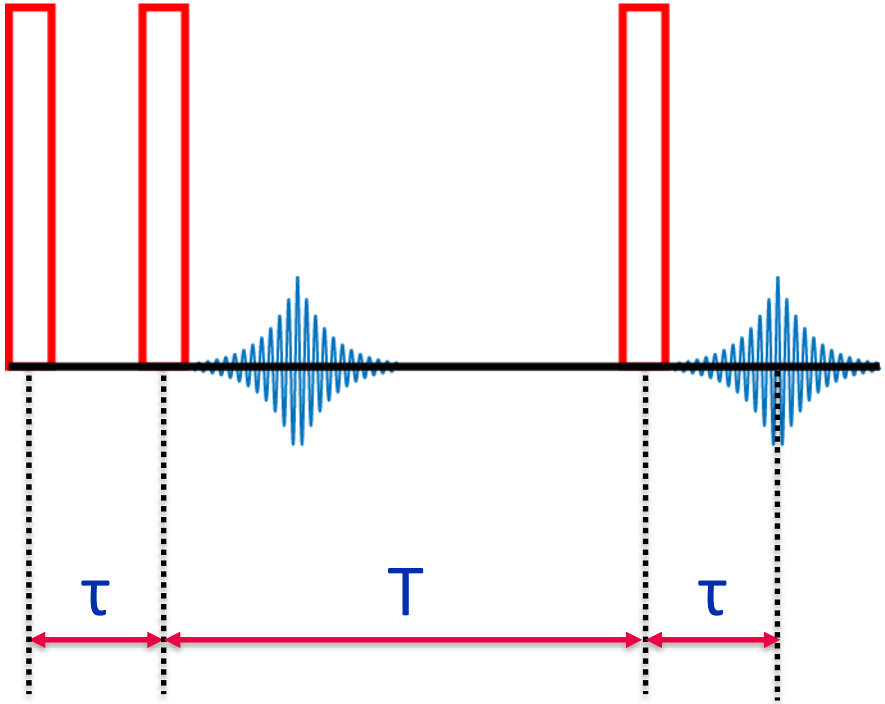
- Амплитуда сигнала

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



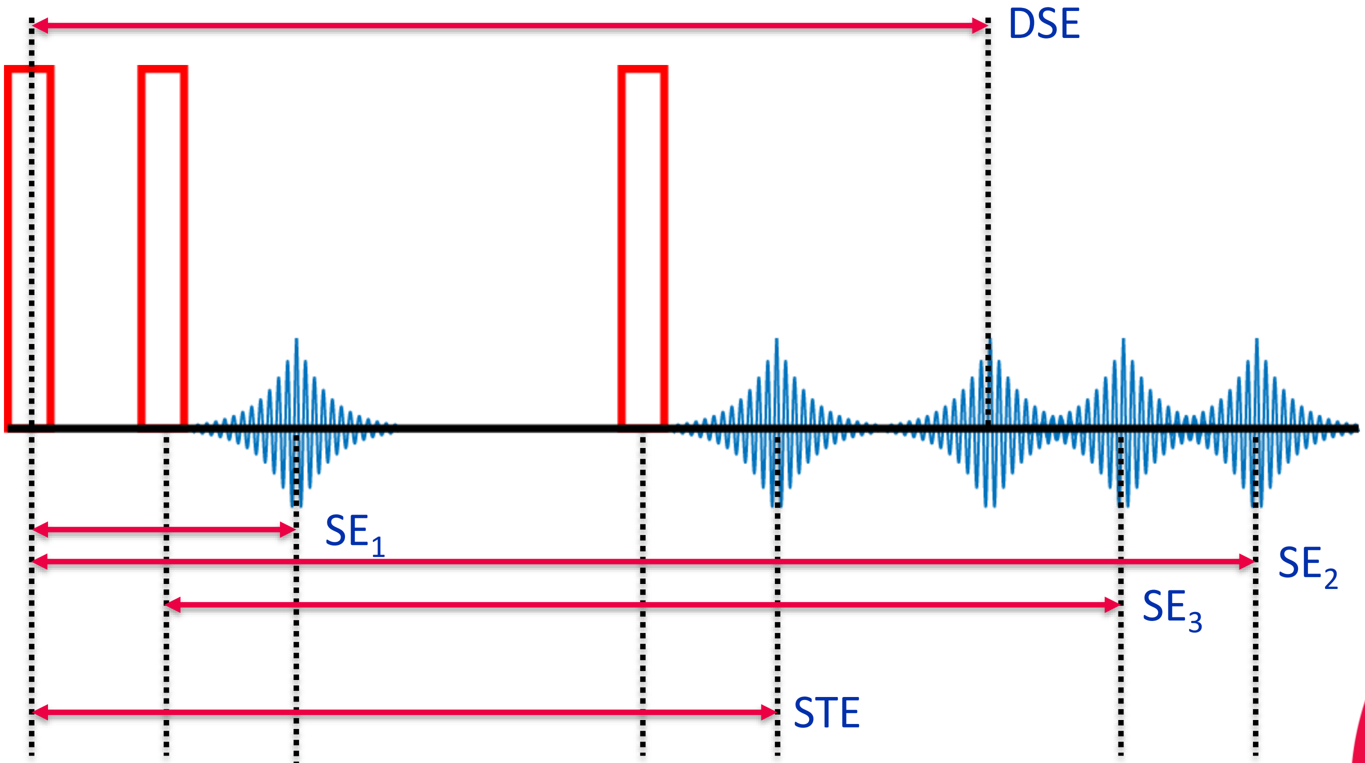
Стимулированное эхо 90-90-90

- Второе эхо в последовательности 90-90-90



Сигналы в последовательности α-α-α

- 5 сигналов эха

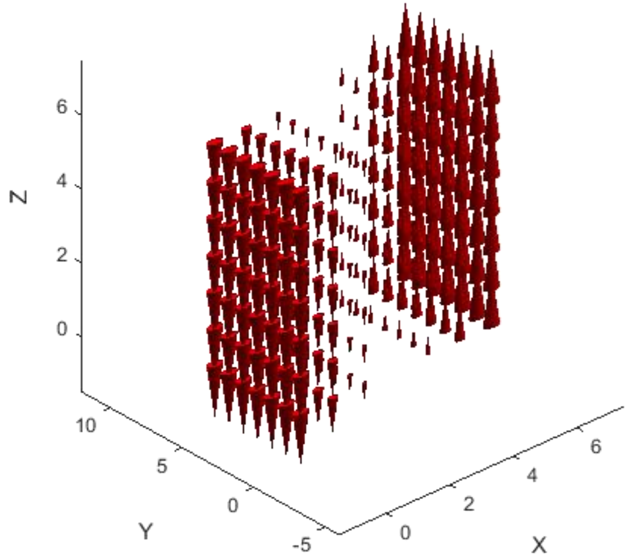


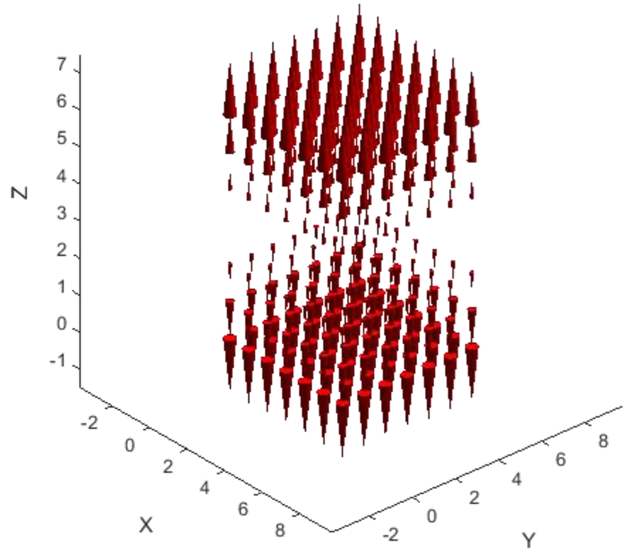
Пространственная чувствительность ЯМР-экспериментов

Градиенты магнитного поля

- Контролируемая неоднородность магнитного поля
- Изменение компоненты B_z вдоль осей x, y, z или иного направления

$$B_z = B_0 + (\boldsymbol{G} \cdot \boldsymbol{r})$$





Уравнения Блоха в присутствии градиента магнитного поля

- Во вращающейся системе координат, без учета релаксационных эффектов

$$\frac{d\mu_\perp}{dt} = -i\gamma(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r})\mu_\perp$$

$$\frac{d\mu_z}{dt} = 0$$

FID в присутствии градиента магнитного поля

- Решение уравнений для намагниченности с начальными значениями продольной и поперечной компонент $\mu_T(0)$ и $\mu_z(0)$

$$\mu_\perp(t) = \mu_\perp(0)e^{-i\gamma(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r})t}$$

$$\mu_z(t) = \mu_z(0)$$

- При сонаправленности градиента, например, оси *x*

$$\mu_\perp(t,x) = \mu_\perp(0)e^{-i\gamma Gxt}$$

Спектр FID в присутствии градиента B_z

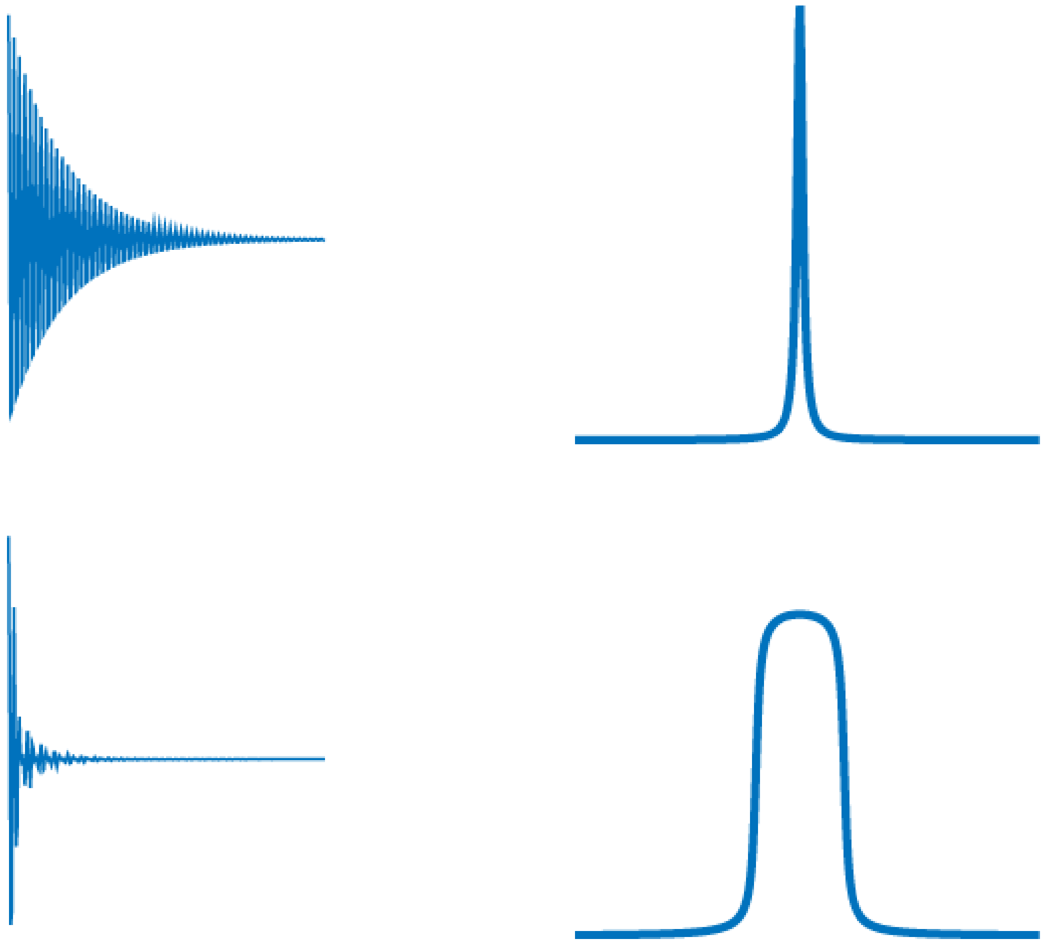
- Сигнал (от всего образца)

$$\mu_\perp(t) = \int \mu_\perp(0,x)e^{-i\gamma Gxt}dx$$

- Спектр

$$\mu_\perp(\gamma Gx) = \mu_\perp(0,x)$$

FID в присутствии градиента B_z



Чувствительность ЯМР-экспериментов к движению

Движение частиц при воздействии градиента

- $x = x(t)$

$$\frac{d\mu_\perp}{dt} = -i\gamma G x(t) \mu_\perp$$

$$\mu_\perp(t, x) = \mu_\perp(0) e^{-i\gamma \int G x(t) dt}$$

- Рассмотрим разложение $x(t)$ в ряд

$$x(t) = x_0 + \frac{\partial x}{\partial t} t + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} t^2 +,,,$$

Фаза сигнала при движении частиц

- Фазовые члены в выражении для намагниченности

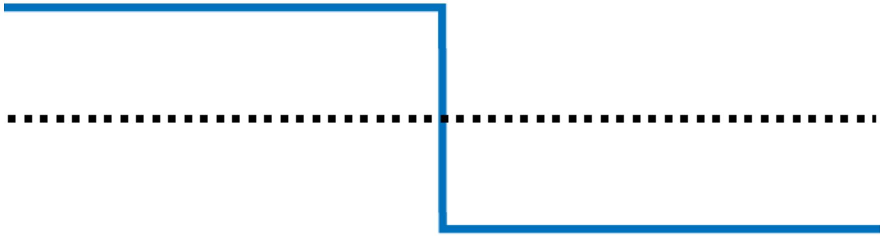
$$\int Gx(t)\,dt = x_0 \int G\,dt + \frac{\partial x}{\partial t}\int Gt\,dt + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 x}{\partial t^2}\int Gt^2\,dt + \cdots$$

- Можно подобрать форму $G=G(t)$ таким образом, чтобы выполнялось одно или несколько равенств

$$\int G(t)\,dt = 0 \qquad \int G(t)t\,dt = 0 \qquad \int G(t)t^2\,dt = 0$$

Метод обнуления моментов градиентов

- Устранение чувствительности к производной координаты

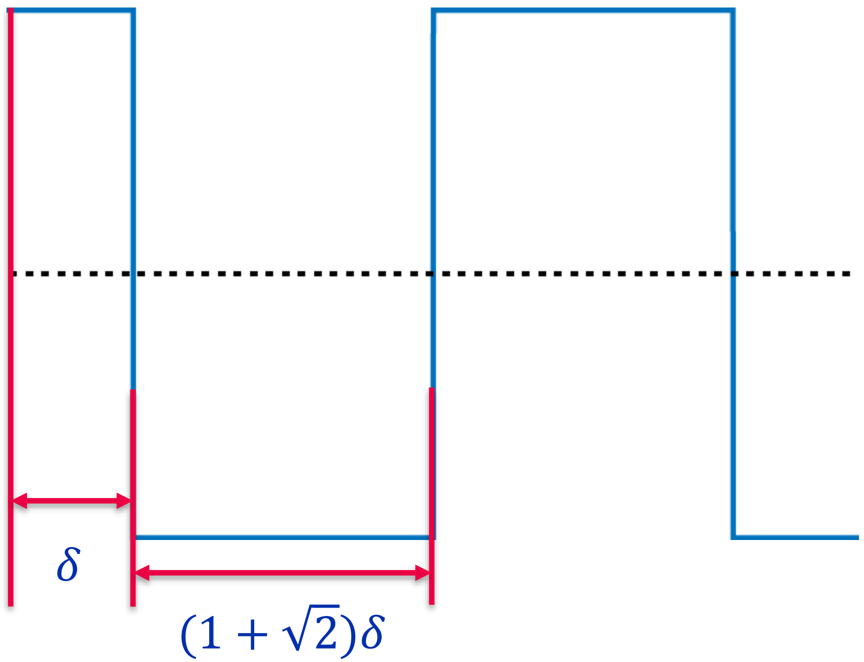


$$\int G(t)\,dt = 0 \qquad \int G(t)t\,dt \neq 0$$

$$\int G(t)\,dt = 0 \qquad \int G(t)t\,dt = 0$$

Метод обнуления моментов градиентов

- Устранение чувствительности к ускорению



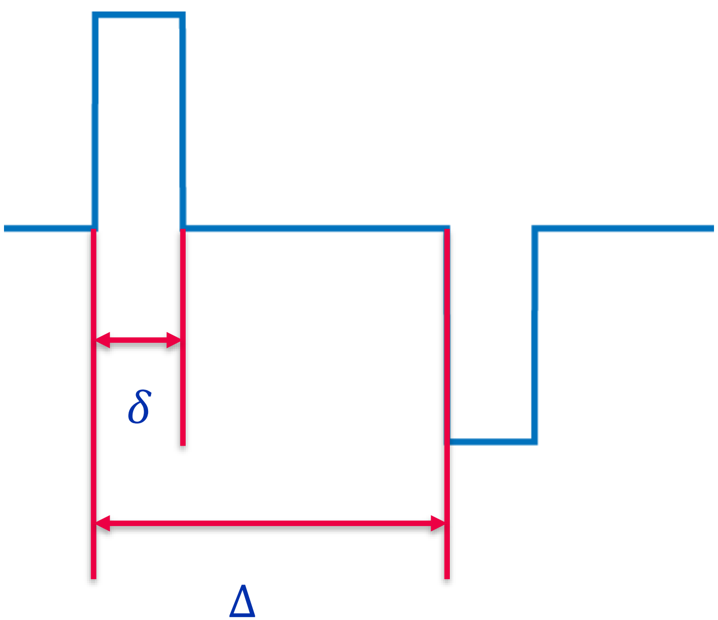
$$\int G(t)\,dt = 0$$

$$\int G(t)t\,dt = 0$$

$$\int G(t)t^2\,dt = 0$$

Измерение скорости фазовым методом

- Используется последовательность с импульсным градиентом с нулевым первым моментом
- Предполагается ламинарный поток



$$\int Gx(t)\,dt = \frac{\partial x}{\partial t}\int G(t)t\,dt$$

Вклад скорости в фазу сигнала

- Выражение для сигнала ЯМР

$$\mu_{\perp}(TE) = \mu_{\perp}(0)e^{-i\gamma G\delta\Delta v}$$

- Два эксперимента с импульсами градиента разной полярности (вариант +G/-G или +G/0)

$$\Delta\varphi = 2v\gamma G\delta\Delta$$

- Точность определения фазы = ±π

$$v_{enc} = \frac{\pi}{2\gamma G\delta\Delta}$$

Движение частиц в экспериментах ЯМР

- Пространственная зависимость вводится градиентом магнитного поля

$$B_z = B_0 + (\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r})$$

- Макроскопическое движение

$$\mu_\perp(t,x) = \mu_\perp(0)e^{-i\gamma\left(x_0\int G dt + \frac{\partial x}{\partial t}\int G t dt + \frac{1\partial^2 x}{2\partial t^2}\int G t^2 dt + \cdots\right)}$$

- Уравнения Блоха-Торри (диффузия)

$$\frac{d\mu_\perp}{dt} = -i\gamma(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r})\mu_\perp + \nabla\mathbf{D}\nabla\mu_\perp$$

Диффузия в ЯМР

Диффузия в ЯМР

- Решение уравнений Блоха-Торри для одномерной изотропной диффузии

$$\mu_{\perp} = \mu_{\perp}(0) e^{-i\gamma x \int_0^t G(t)dt} e^{-Db}$$

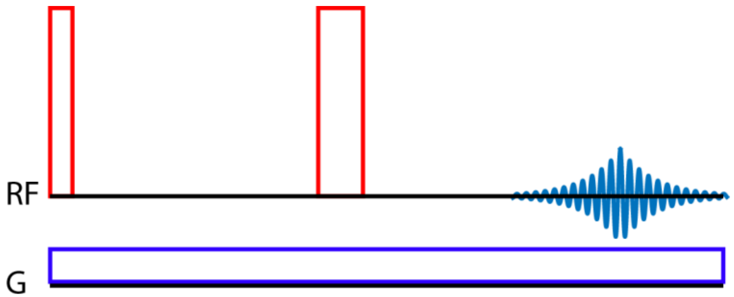
- В терминах эффективного градиента

$$b = \gamma^2 \int_0^t \left[\int_0^{\tau} G(t`) dt` \right]^2 d\tau$$

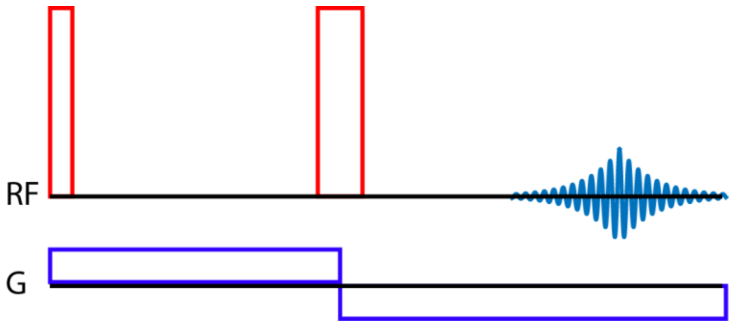
Эффективный градиент

- Направление градиента магнитного поля с точки зрения создаваемого набега фазы

- Фактический градиент



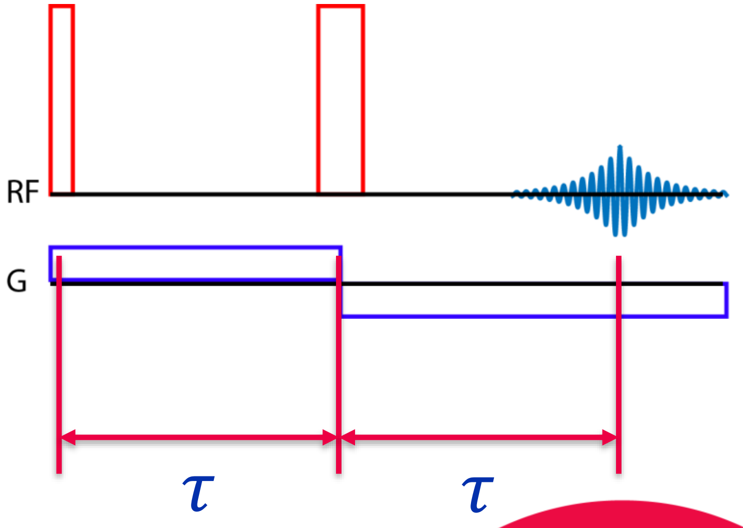
- Эффективный градиент



Постоянный градиент

- Диффузная взвешенность вследствие постоянного градиента

$$b = \gamma^2 \int_0^t \left[\int_0^\tau G(t`)dt`\right]^2 d\tau$$

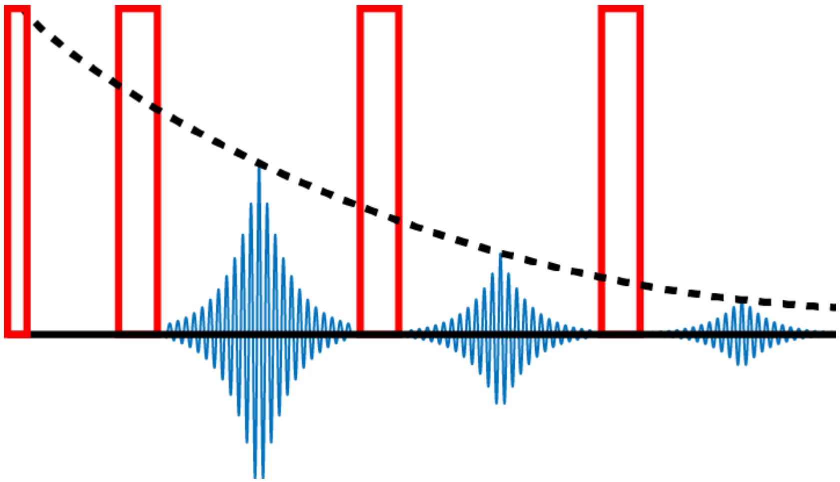


- Амплитуда сигнала

$$\mu_\perp \sim e^{-\frac{2}{3}D\gamma^2 G^2 \tau^3}$$

Ошибка в измерении T_2

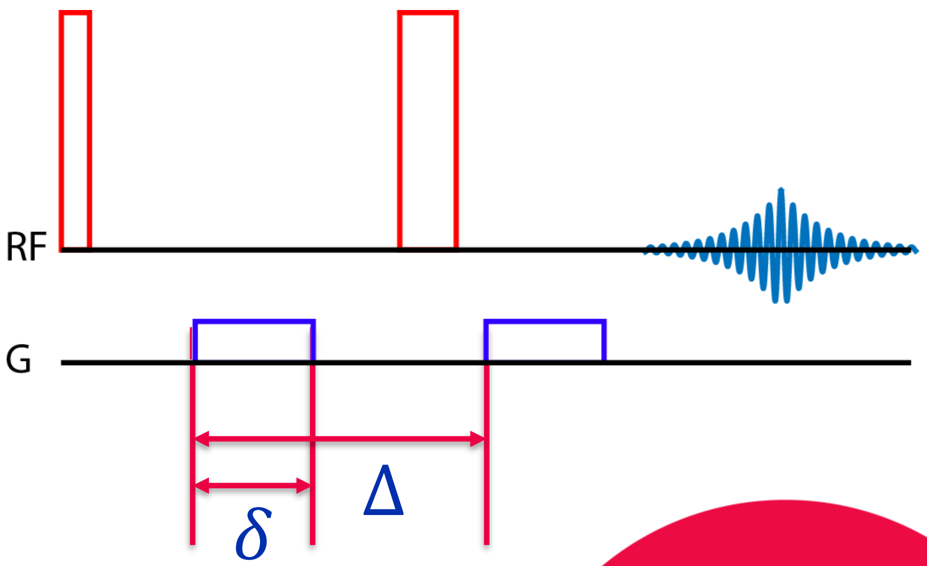
- При наличии неучтенного градиента магнитного поля в CPMG-последовательности возникает дополнительная взвешенность



$$\mu_\perp \sim e^{-\frac{t_n}{T_2}} e^{-\frac{{t_n}^3}{12n^2} D\gamma^2 G^2}$$

Импульсный градиент

- Измерение диффузии методом спинового или стимулированного эха



- Амплитуда сигнала

$$\mu_{\perp} \sim e^{-D\gamma^2 G^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)}$$

Измерение диффузии

- 2 эксперимента с одинаковыми параметрами τ, Δ, δ, но различной величиной градиента (b_2=0, b_1=b_1)

$$\ln\left(\frac{\mu_{\perp 1}}{\mu_{\perp 2}}\right) = -b_1 D = -D\gamma^2 G^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)$$

Анизотропная диффузия

- Уравнение Блоха-Торри

$$\frac{d\mu_\perp}{dt} = -i\gamma(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r})\mu_\perp + \nabla\mathbf{D}\nabla\mu_\perp$$

$$\nabla\mathbf{D}\nabla = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D_{\boldsymbol{xx}} & D_{\boldsymbol{xy}} & D_{\boldsymbol{xz}} \\ D_{\boldsymbol{yx}} & D_{yy} & D_{\boldsymbol{yz}} \\ D_{\boldsymbol{zx}} & D_{\boldsymbol{zy}} & D_{\boldsymbol{zz}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} = \sum_{x_i=x,y,z} \sum_{x_j=x,y,z} D_{x_i x_j} \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_j}$$

Влияние анизотропной диффузии

- Решение уравнений Блоха-Торри

$$\mu_\perp = \mu_\perp(0)A(t)e^{-i\gamma\int_0^t(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r})dt`}$$

$$\mu_\perp = \mu_\perp(0)e^{-i\gamma\int_0^t(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r})dt`}e^{-\mathbf{b}:\mathbf{D}}$$

$$\mathbf{b}:\mathbf{D} = \sum_{x_i=x,y,z}\sum_{x_j=x,y,z} D_{x_i x_j}\int_0^t\left[\int_0^\tau G_{x_i}(t`)dt`\right]\left[\int_0^\tau G_{x_j}(t`)dt`\right]d\tau$$

Измерение анизотропной диффузии

- b-матрица определяет величину диффузной взвешенности

$$b_{ij} = \int_0^t \left[\int_0^\tau G_{x_i}(t`)dt`\right]\left[\int_0^\tau G_{x_j}(t`)dt`\right] d\tau$$

- При наличии эксперимента с b_{ij}=0

$$\ln\left(\frac{\mu_{\perp 1}}{\mu_{\perp 0}}\right) = -\mathbf{b} : \mathbf{D}$$

Вычисление элементов тензора самодиффузии

- Величина сигнала – линейная комбинация из 6 неизвестных переменных

$$\ln\left(\frac{\mu_{\perp 1}}{\mu_{\perp 0}}\right) = -\sum_{x_i=x,y,z}\sum_{x_j=x,y,z} D_{x_i x_j}\int_0^t \left[\int_0^\tau G_{x_i}(t`)dt`\right]\left[\int_0^\tau G_{x_j}(t`)dt`\right]d\tau$$

- Тогда для, например, 6 измерений с различными направлениями градиентов можно записать

$$\mathbf{a} = \mathbf{B}\boldsymbol{d}$$

Решение системы уравнений

- Результаты 6 измерений

$$\mathbf{a} = \mathbf{B}\boldsymbol{d}$$

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} b_{xx}^1 & b_{xx}^2 & \dots \\ b_{xy}^1 & b_{xy}^2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \qquad \mathbf{a} = \begin{pmatrix} \ln\left(\frac{\mu_{\perp 1}}{\mu_{\perp 0}}\right) \\ \ln\left(\frac{\mu_{\perp 2}}{\mu_{\perp 0}}\right) \\ \vdots \end{pmatrix} \qquad \mathbf{d} = \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & \dots \end{pmatrix}$$

- Можно вычислить псевдоинверсную матрицу для B и таким образом вычислить **d**

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Спасибо за внимание!

Санкт-Петербург, 2018