

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Квантовая радиофизика

Лекция 6

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 и во вращающейся системе координат

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

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

- ✓ Во вращающейся системе координат в присутствии магнитного поля B_1 круговой поляризации частоты ω_0 , перпендикулярного постоянному магнитному полю намагниченность совершает поворот вокруг эффективного поля

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

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^*

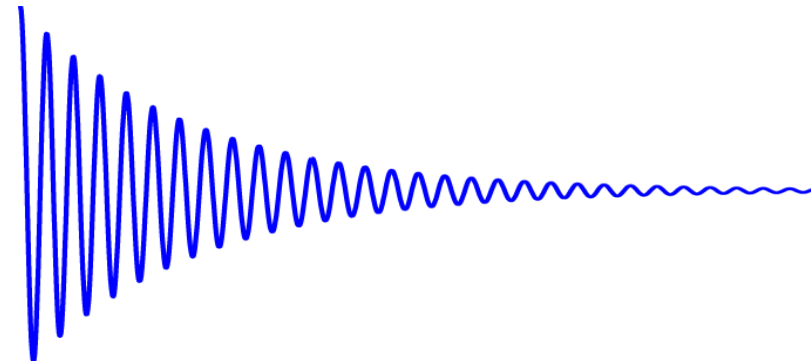
$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta B_0$$

- ✓ 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)

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

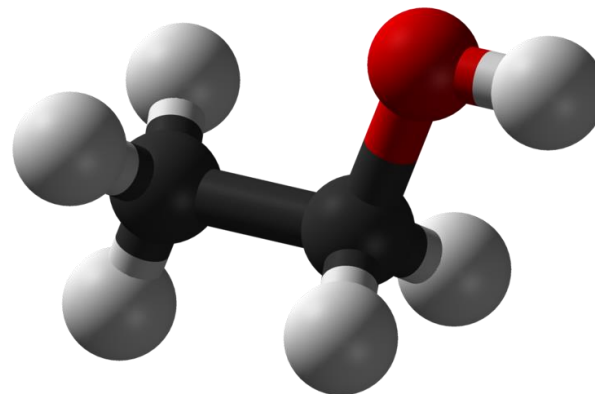
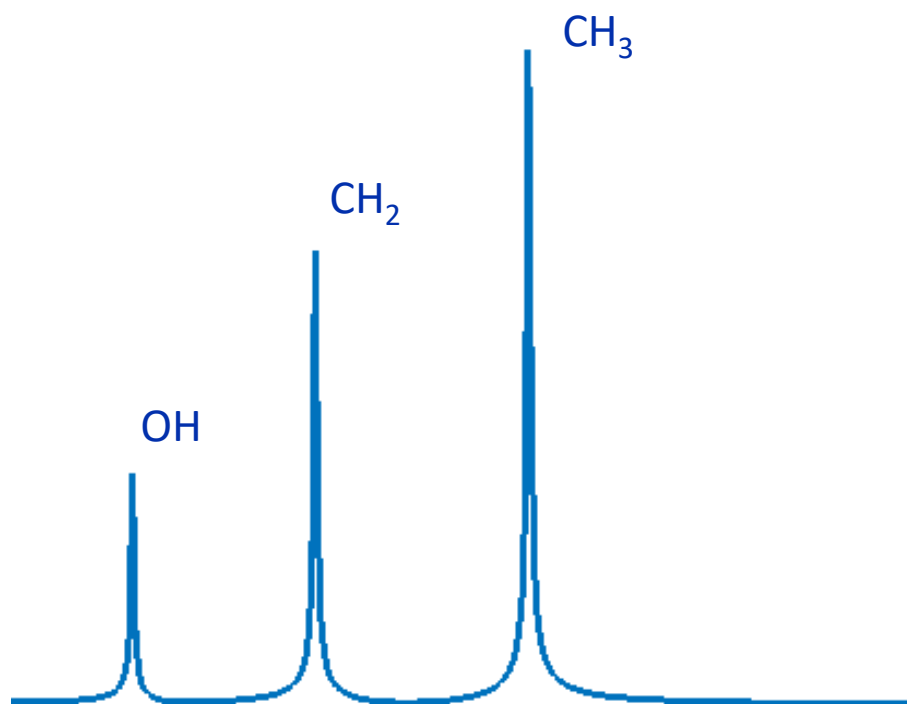


- ✓ Преобразование Фурье

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

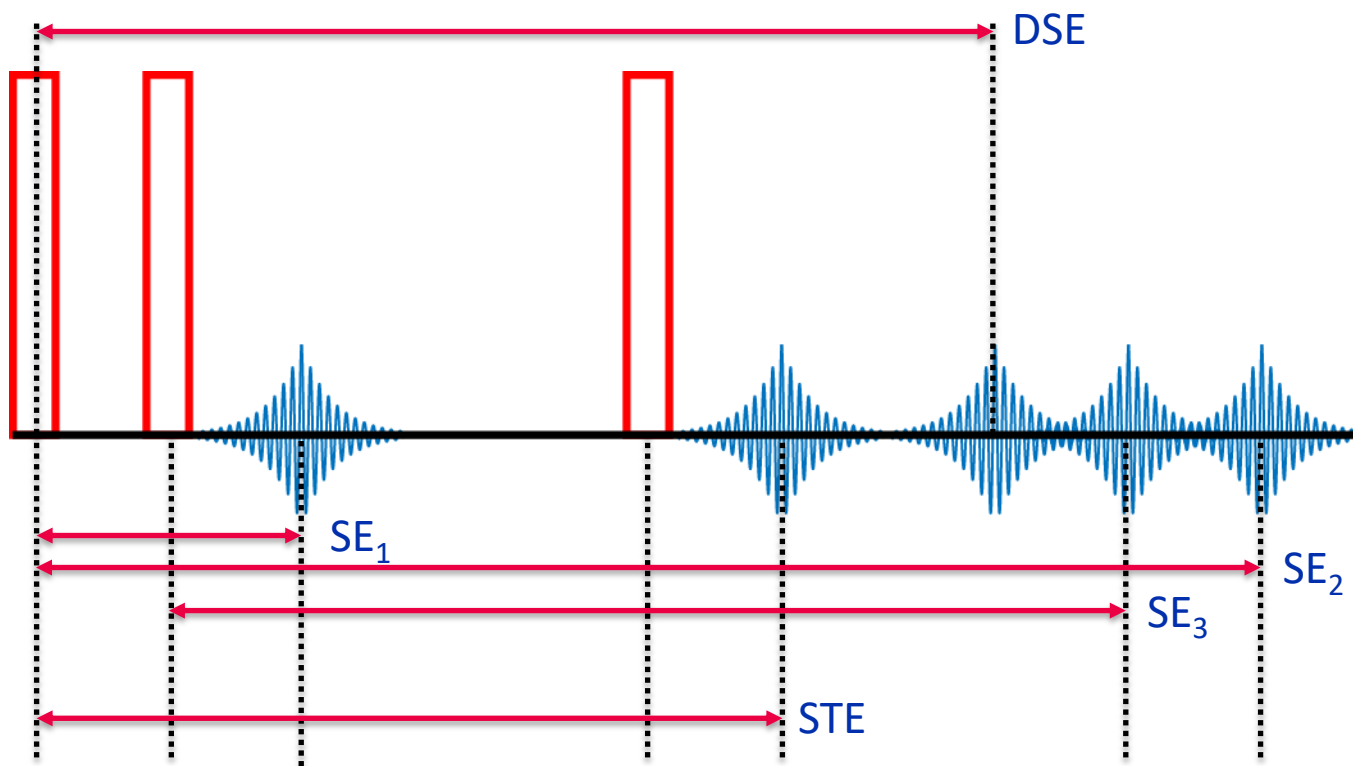
Измерение экранирования

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



Сигналы в последовательности α - α - α

✓ 5 сигналов эха





Уравнения Блоха в присутствии градиента магнитного поля

- ✓ Во вращающейся системе координат, без учета релаксационных эффектов

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

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

Спектр FID в присутствии градиента B_z

- ✓ Сигнал (от всего образца)

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

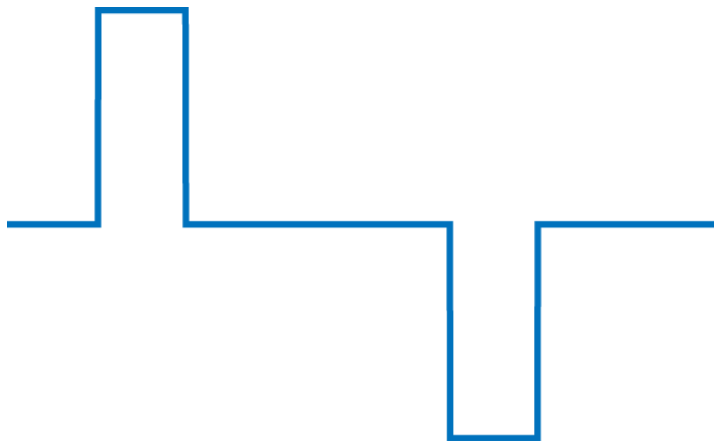
- ✓ Спектр

$$\mu_{\perp}(\gamma G x) = \mu_{\perp}(0, x)$$

Измерение скорости фазовым методом

✓ Фазовые члены в выражении для намагниченности

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



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

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

Диффузия в ЯМР

- ✓ Уравнения Блоха-Торри

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

- ✓ Одномерный случай

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

$$b = \gamma^2 \int_0^t \left[\int_0^{\tau} G(t') dt' \right]^2 d\tau$$

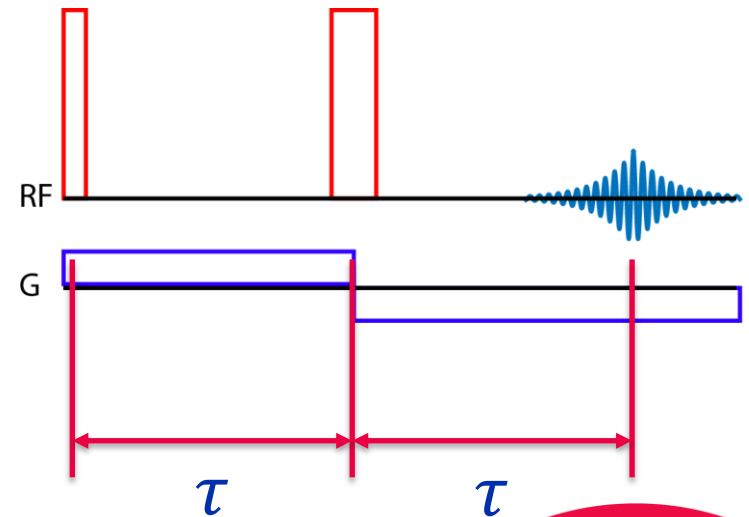
Постоянный градиент

- ✓ Диффузная взвешенность вследствие постоянного градиента

$$b = \gamma^2 \int_0^t \left[\int_0^\tau G(t') dt' \right]^2 d\tau$$

- ✓ Амплитуда сигнала

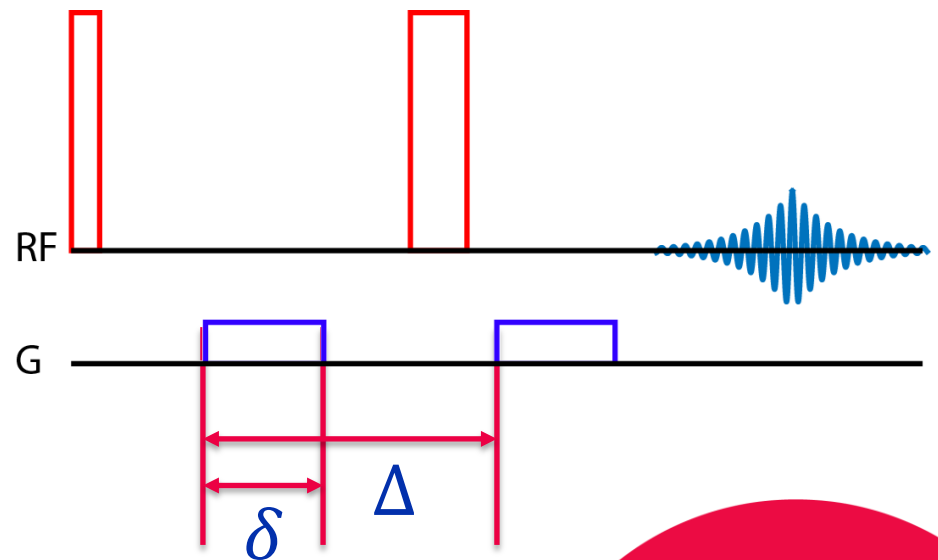
$$\mu_{\perp} \sim e^{-\frac{2}{3} D \gamma^2 G^2 \tau^3}$$



Импульсный градиент

- ✓ Измерение диффузии методом спинового или стимулированного эха
- ✓ Амплитуда сигнала

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



Анизотропная диффузия в ЯМР

Анизотропная диффузия

✓ Уравнение Блоха-Торри

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

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

Влияние анизотропной диффузии

✓ Решение уравнений Блоха-Торри

$$\mu_{\perp} = \mu_{\perp}(0) A(t) e^{-i\gamma \int_0^t (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) dt'}$$

$$\mu_{\perp} = \mu_{\perp}(0) e^{-i\gamma \int_0^t (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) dt'} e^{-\mathbf{b} : \mathbf{D}}$$

$$\mathbf{b} : \mathbf{D} = \sum_{x_i=x,y,z} \sum_{x_j=x,y,z} D_{x_i x_j} \int_0^t \left[\int_0^{\tau} G_{x_i}(t') dt' \right] \left[\int_0^{\tau} G_{x_j}(t') dt' \right] d\tau$$

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

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

Решение системы уравнений

- ✓ Результаты 6 измерений

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

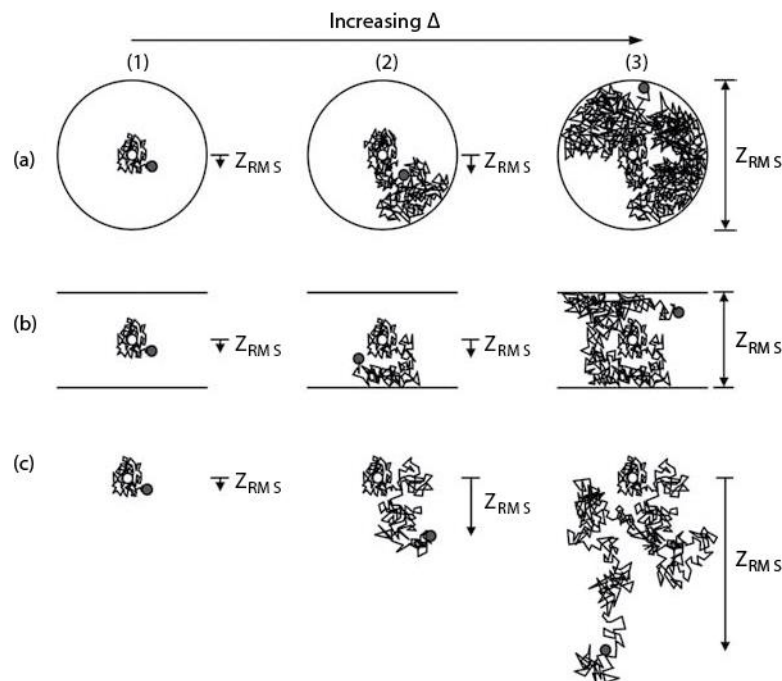
$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} b_{xx}^1 & b_{xx}^2 & \dots \\ b_{xy}^1 & b_{xy}^2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad \mathbf{a} = \begin{pmatrix} \ln \left(\frac{\mu_{\perp 1}}{\mu_{\perp 0}} \right) \\ \ln \left(\frac{\mu_{\perp 2}}{\mu_{\perp 0}} \right) \\ \vdots \end{pmatrix}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

- ✓ Можно вычислить псевдоинверсную матрицу для $\mathbf{B}$ и таким образом вычислить $\mathbf{d}$

Диффузия в замкнутых пространствах

Ограниченная диффузия в ЯМР

- ✓ Наличие физических ограничений для движения частиц приводит к ограничению подвижности





Фазовое q -пространство

- ✓ Введение q -пространства для оценки подвижности частиц
- ✓ Вводится через рассмотрение уравнений диффузии для вероятности перемещения частицы

$$q = \int G(t)x(t) dt$$

- ✓ Фазовый сдвиг переместившейся частицы

$$\Delta\varphi(x - x_0) = q(x - x_0)$$



Пропагатор частицы

- ✓ $P(x_0, x_1, \Delta)$ – вероятность частицы, находящейся в точке x_0 сместиться за время Δ в точку x_1
- ✓ При использовании понятия пропагатора изменение сигнала ЯМР вследствие диффузии можно записать
- ✓ Описывает движение в системе

$$E(q, \Delta) = \int \int \rho(x_0) P(x_0, x_1, \Delta) e^{iq(x_1 - x_0)} dx_1 dx_0$$

Пропагатор смещения частицы

- ✓ Так как в выражении для E есть усреднение по начальному положению, то можно рассматривать усредненный пропагатор – функцию смещения частицы
- ✓ Кроме того можно рассматривать только однородные объекты, то есть с постоянным $\rho(x_0)$

$$r = x_1 - x_0$$

$$E(q, \Delta) = \int P(r, \Delta) e^{iqr} dr$$

- ✓ Таким образом, изменение сигнала ЯМР является Фурье-образом усредненного пропагатора



Измерение пропагатора

- ✓ При малых временах измерения Δ можно измерить пропагатор и связать его с среднеквадратичным смещением частицы (или с коэффициентом самодиффузии)

$$P(r, \Delta) = \int E(q, \Delta) e^{-iqr} dq$$

- ✓ В случае свободной гауссовой диффузии (соответственно, Фурье-образ гауссового пропагатора – также гауссова функция) полуширина функции пропагатора

$$P(r, \Delta)_{1/2} = 4\sqrt{D(\Delta)\Delta\ln(2)}$$



Приближение длительного Δ

- ✓ При наличии ограниченной диффузии, например между параллельными плоскостями можно решить уравнение диффузии для пропагатора
- ✓ Тогда для длительного Δ

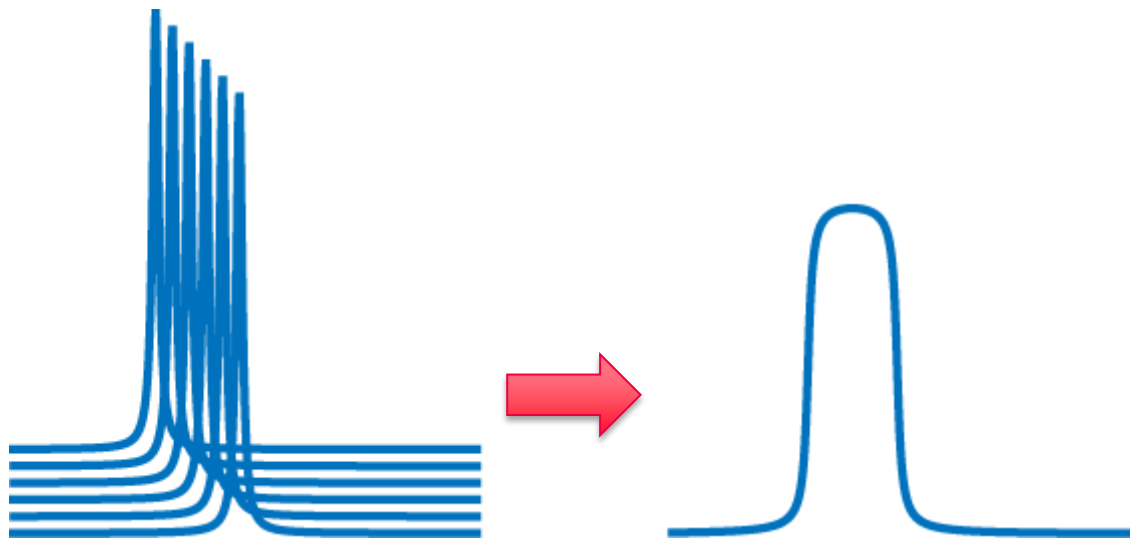
$$E(q, \infty) = |\text{sinc}(\pi q 2a)|^2$$

- ✓ a – расстояние между плоскостями

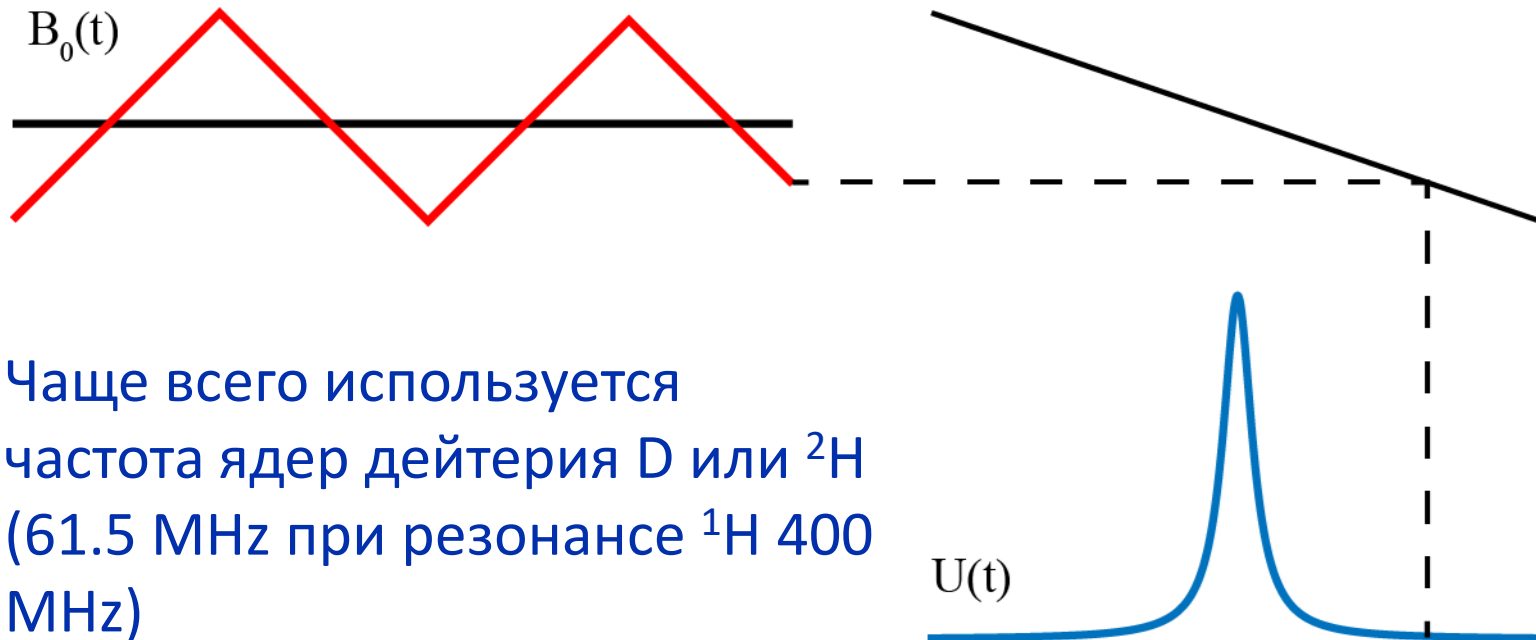
Повышение информативности спектра

Дрейф поля в ходе эксперимента

- ✓ Спектрометры (на всех типах магнитов) подвержены дрейфу частоты с течением времени
- ✓ Сдвиг частоты в ходе длительного эксперимента приводит к искажению спектра



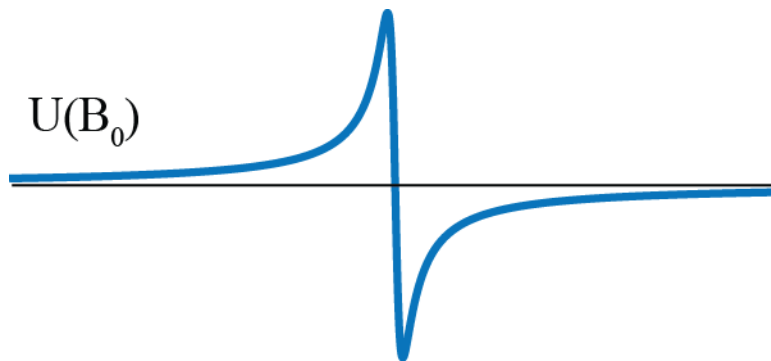
Постоянное наблюдение сигнала ЯМР



- ✓ Чаще всего используется частота ядер дейтерия D или ^2H (61.5 MHz при резонансе ^1H 400 MHz)
- ✓ Настройка однородности поля и параметров сигнала

Стабилизация поля (field-frequency lock)

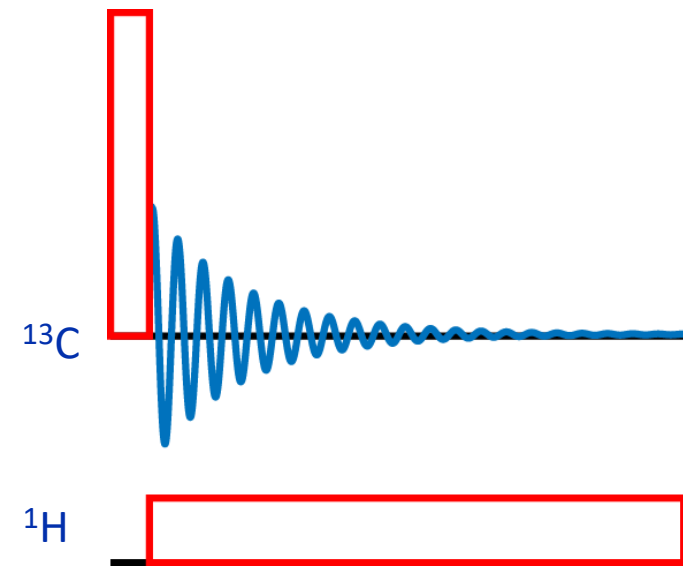
- ✓ Наблюдение сигнала дисперсии на резонансной частоте D



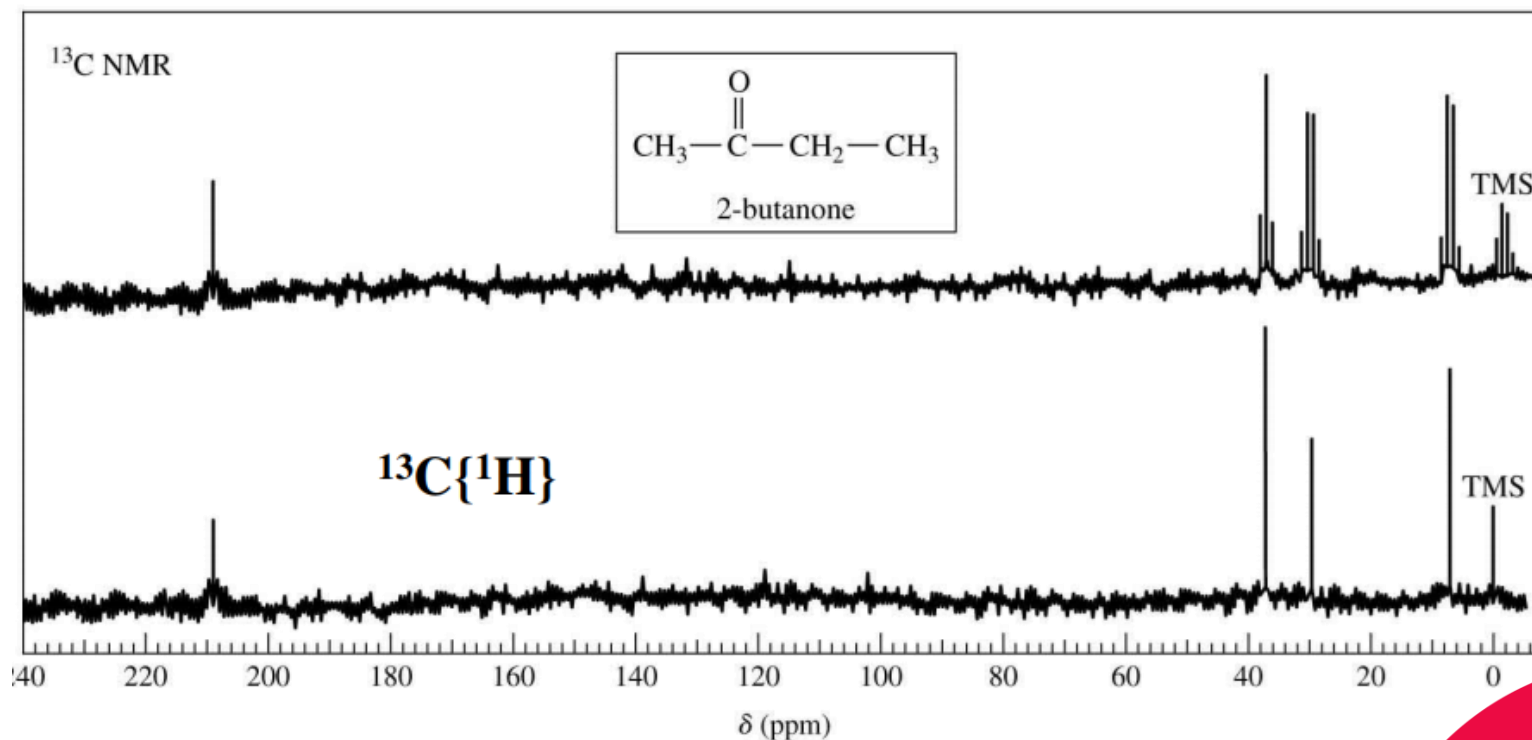
- ✓ Требуется точная настройка фазы и отсутствие постоянной составляющей в приёмном тракте

Спиновая развязка, decoupling

- ✓ В связанных спиновых системах (например, $^1\text{H} + ^{13}\text{C}$) наблюдается расщепление линий (из-за малого содержания ^{13}C – практически не наблюдается в ^1H -спектре)
- ✓ Облучение на частоте связанных спинов во время приёма сигнала приводит к усреднению влияния связанных спинов на наблюдаемые ядра



Спиновая развязка, decoupling



Экспериментальные помехи при измерении движения

Экспериментальные помехи

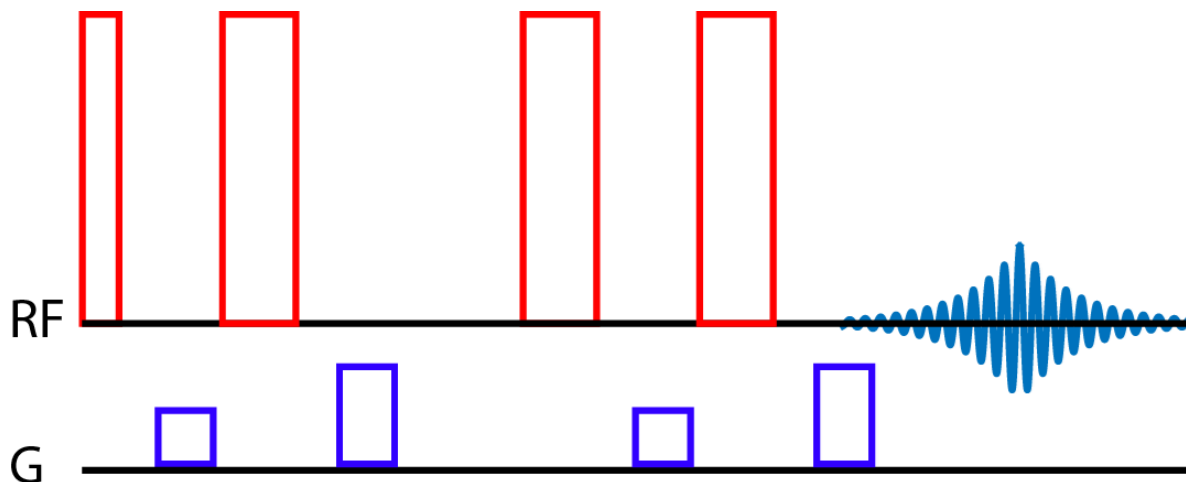
- ✓ Radiation damping
- ✓ Неоднородность поля
- ✓ Температурная нестабильность
- ✓ Фоновые градиенты

Фоновые градиенты

- ✓ Дополнительные члены

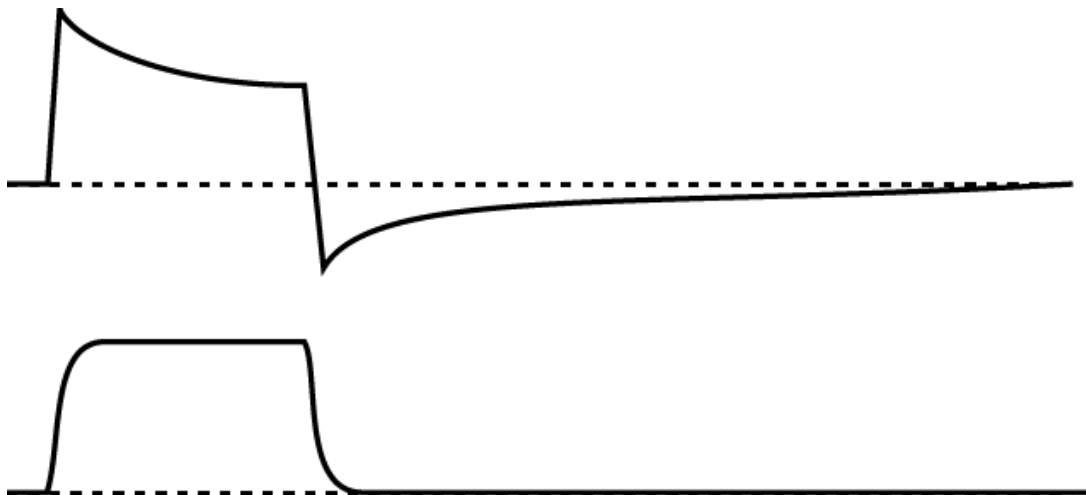
$$b = \gamma^2 \int_0^t \left[\int_0^\tau G(t') dt' \right]^2 d\tau$$

- ✓ Использовать импульсы градиентов специальной формы



Вихревые токи

- ✓ Вихревые токи в экспериментах с градиентами магнитного поля
- ✓ Неравномерность накопления фазы
- ✓ Изменение формы импульса градиента





УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Спасибо за внимание!