УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Квантовая радиофизика

Лекция 8

Санкт-Петербург, 2018

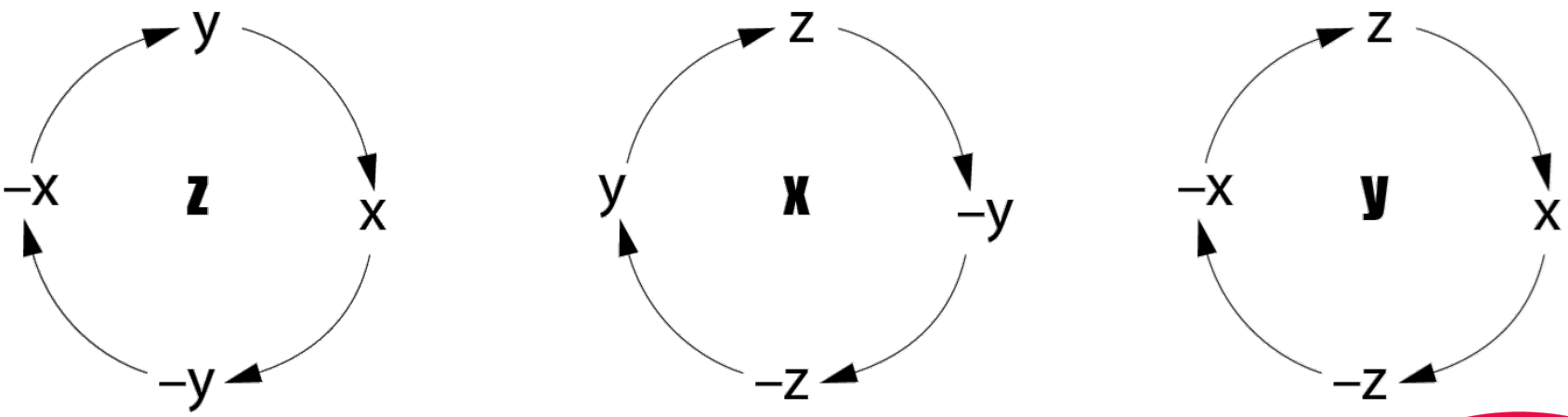
ITMO UNIVERSITY

Перенос намагниченности

ITMOre than a UNIVERSITY

Операторное представление матриц плотности

- Вращение под действием импульсов и свободная прецессия

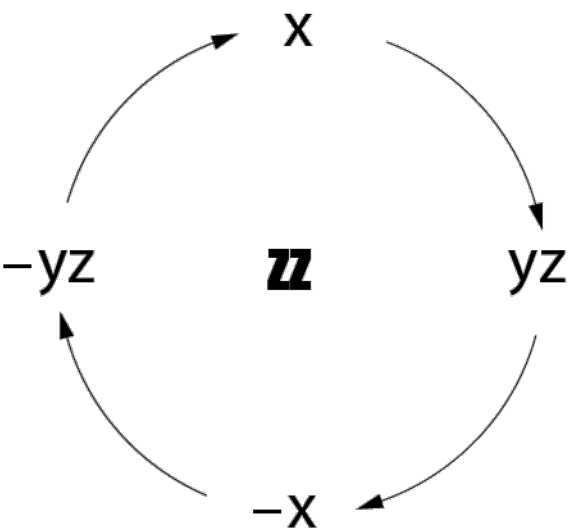


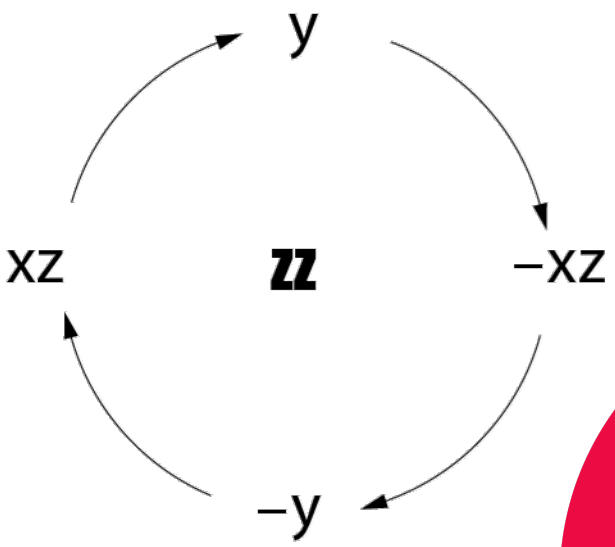
IT'sMOre than a UNIVERSITY

Система двух спинов AS

- INEPT
- Время эволюции $\tau = 1/4J_{AS}$

$$A_z > 90_x^A > \tau > 180_x^{AS} > \tau > 90_y^{AS} > \tau > 180_x^{AS} > \tau$$





$$A_x \rightarrow \cos(\pi J_{AS}\tau)\, A_x + \sin(\pi J_{AS}\tau)\, A_y S_z$$

IT'sMOre than a UNIVERSITY

Циклирование фазы

INEPT последовательность

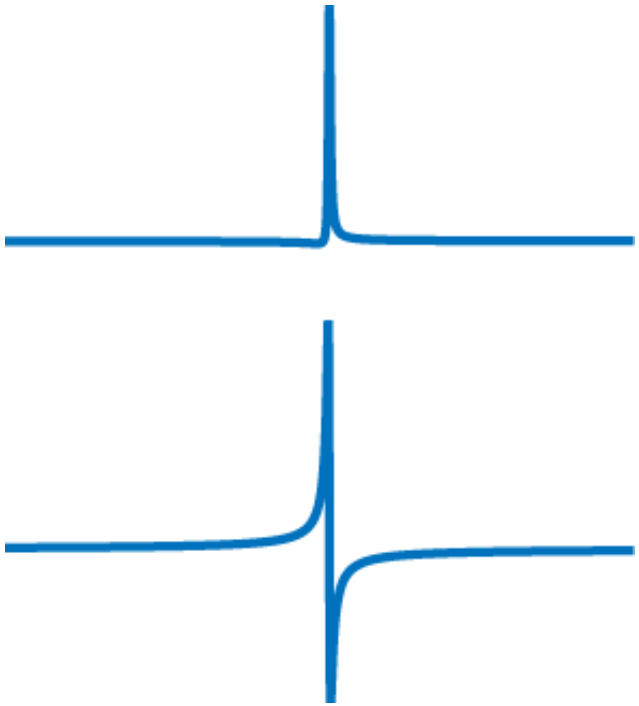
- Что происходит со спиновой системой S

$$A_z > 90_x^A > \tau > 180_x^{AS} > \tau > 90_y^{AS} > \tau > 180_x^{AS} > \tau$$

- S_z -> - S_z -> -S_x -> -S_x
- Одновременная регистрация –S_x и –S_y

Одновременная регистрация двух сигналов

- $-S_x$ и $-S_y$ могут иметь разные фазы
- $-S_x$ и $-S_y$ могут иметь разные амплитуды



IT'sMOre than a UNIVERSITY

Циклирование фазы

$$A_z > 90_x^A > \tau > 180_x^{AS} > \tau > 90_y^{AS} > \tau > 180_x^{AS} > \tau$$

- A_z -> $-A_y$ -> A_xS_z -> - A_zS_x -> - S_y
- S_z -> - S_z -> $-S_x$ -> $-S_x$
- Одновременная регистрация $-S_x$ и $-S_y$

$$A_z > 90_{-x}^A > \tau > 180_x^{AS} > \tau > 90_y^{AS} > \tau > 180_x^{AS} > \tau$$

- A_z -> A_y -> $-A_xS_z$ -> A_zS_x -> S_y
- S_z -> - S_z -> $-S_x$ -> $-S_x$
- Одновременная регистрация $-S_x$ и S_y

ITMOre than a UNIVERSITY

Смена фазы приёмника

$$A_z > 90_x^A > \tau > 180_x^{AS} > \tau > 90_y^{AS} > \tau > 180_x^{AS} > \tau$$

- Receiver: 180
- Одновременная регистрация S_x и S_y

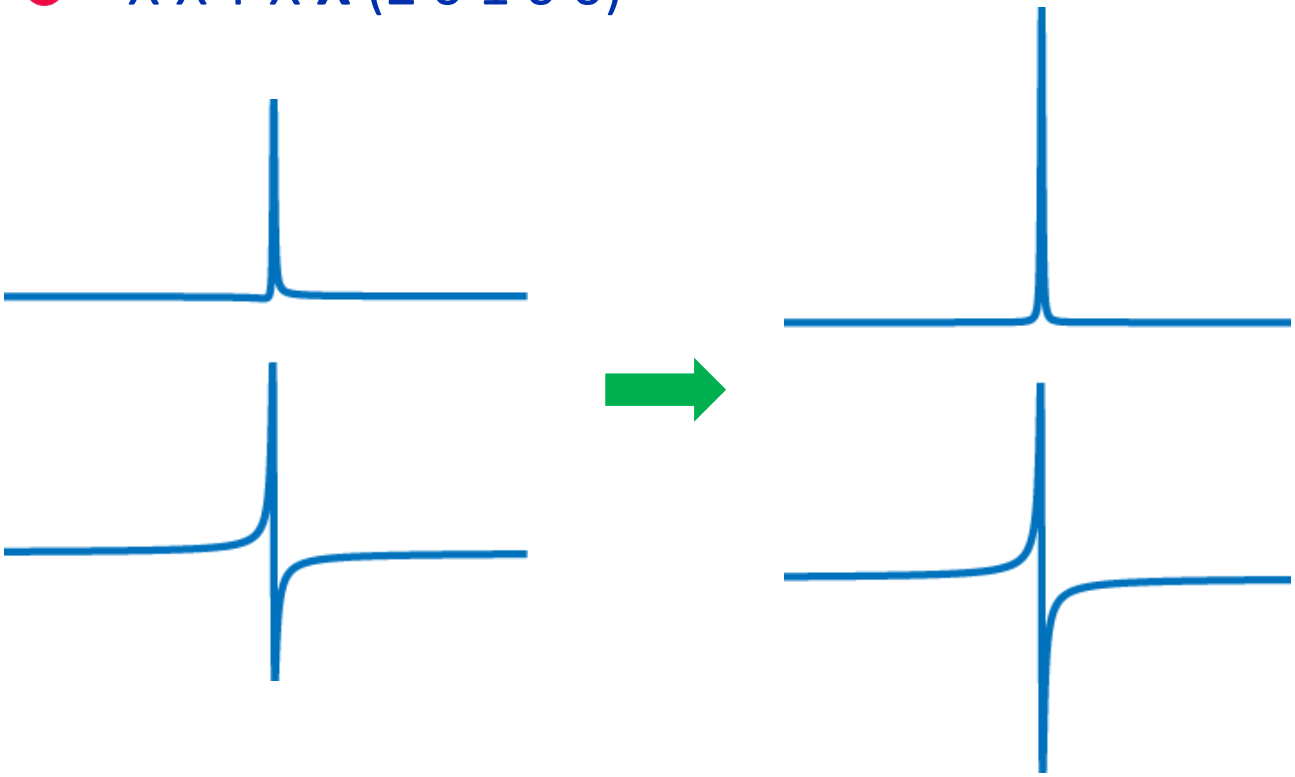
$$A_z > 90_{-x}^A > \tau > 180_x^{AS} > \tau > 90_y^{AS} > \tau > 180_x^{AS} > \tau$$

- Receiver: 0
- Одновременная регистрация $-S_x$ и S_y

- Суммарный сигнал $2*S_y$

Циклирование фазы INEPT

- X X Y X –**X** (0 0 1 0 2)
- –X X Y X **X** (2 0 1 0 0)



IT'sMOre than a UNIVERSITY

Циклирование фазы SE

- При наличии постоянной составляющей при приёме сигнала

$$A_z > 90_x^A > \tau > 180_x^A > \tau$$

- A_z -> $-A_y$ -> A_y+DC

$$A_z > 90_{-x}^A > \tau > 180_x^A > \tau$$

- A_z -> A_y -> $-A_y$+DC

- Разница сигналов = $-2*A_y$

IT'sMOre than a UNIVERSITY

Общая теория циклирования фаз

- Уровень квантовой когерентности *p*
- Определяется через временную эволюцию состояния

$$e^{-i\varphi I_z}\sigma^{(p)}e^{i\varphi I_z} = e^{-ip\varphi}\sigma^{(p)}$$

- Поперечная намагниченность *p*=1

$$\begin{bmatrix} e^{i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\omega t/2} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} e^{-i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\omega t/2} \end{bmatrix} =$$

$$= e^{i\omega t}\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

IT'sMOre than a UNIVERSITY

Общая теория циклирования фаз

- Продольная намагниченность

$$\frac{1}{2}\begin{bmatrix} e^{i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\omega t/2} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} e^{-i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\omega t/2} \end{bmatrix} = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

- Нулевой уровень когерентности

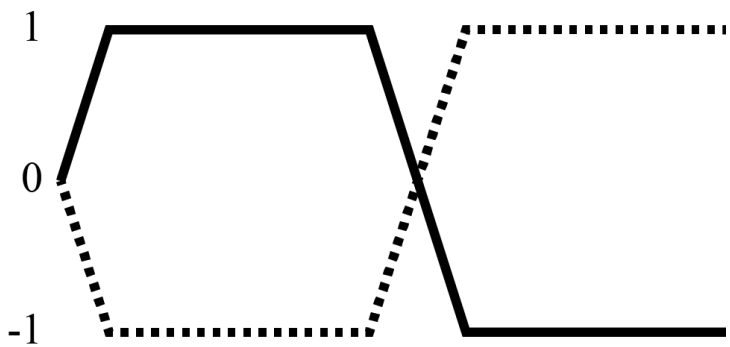
IT'S MOre than a UNIVERSITY

Общая теория циклирования фаз

- Будем рассматривать операторы повышения/понижения

$$I^{+} = I_x + iI_y \qquad I^{-} = I_x - iI_y$$

- I^{+}:p=1, I^{-}:p=-1,
- Путь уровней когерентности в последовательности SE
- I_z -> ½(I^{+}+I^{-}) -> -½(I^{+}+I^{-})



ITsMOre than a UNIVERSITY

Общая теория циклирования фаз

- В системе двух спиновых популяций существуют более высокие уровни когерентности
- Например A^+S^+: p=2
- Аналогично случаю 1 популяции x и y состояния будут смесью когерентностей разных уровней
- $A_xS_x = ½(A^+S^+ + A^-S^-) + ½(A^+S^- + A^-S^+)$ – смесь p=±2 и p=0

IT'sMOre than a UNIVERSITY

Общая теория циклирования фаз

- Влияние фазы импульса на фазу когерентности
- Рассмотрим импульс с опорной фазой

$$U(0)\sigma^{(p)}U(0)^{-1} = \sigma^{(p')}$$

- Импульс переводит когерентность *p* в *p*’
- *U*(0) связано с *U*(*φ*)

$$e^{-i\varphi I_z}U(0)e^{i\varphi I_z} = U(\varphi)$$

Общая теория циклирования фаз

- Действие импульса со смещенной фазой

$$U(\varphi)\sigma^{(p)}U(\varphi)^{-1} = e^{ip\varphi}e^{-i\varphi I_z}U(0)\sigma^{(p)}U(0)^{-1}e^{i\varphi I_z}$$

$$e^{ip\varphi}e^{-i\varphi I_z}U(0)\sigma^{(p)}U(0)^{-1}e^{i\varphi I_z} = e^{ip\varphi}e^{-i\varphi I_z}\sigma^{(p')}e^{i\varphi I_z}$$

$$e^{ip\varphi}e^{-i\varphi I_z}\sigma^{(p')}e^{i\varphi I_z} = e^{ip\varphi - ip'\varphi}\sigma^{(p')}$$

- Таким образом

$$U(\varphi)\sigma^{(p)}U(\varphi)^{-1} = e^{i\Delta p\varphi}\sigma^{(p')}$$

Общая теория циклирования фаз

- Действие импульса со смещенной фазой

$$U(\varphi)\sigma^{(p)}U(\varphi)^{-1} = e^{i\Delta p\varphi}\sigma^{(p')}$$

- Смещение фазы когерентности пропорционально смещению фазы импульса с коэффициентом пропорциональности равным разнице уровней когерентности, производимой импульсом

IT'sMOre than a UNIVERSITY

Выбор одной когерентности

- Например, импульс, переводящий когерентность уровня 2 в наблюдаемую когерентность уровня -1
- Δp=-3
- Тогда последовательная смена фазы с шагом 90:

(0, 90, 180, 270) ведет к смене фазы сигнала (0, 270, 180, 90)

- Настроим приёмник синфазно (0, 270, 180, 90)

IT'S MOre than a UNIVERSITY

Выбор одной когерентности

- Приёмник: (0, 270, 180, 90)
- Δp=-3: (0, 270, 180, 90) -> (+, +, +, +)
- Δp=-2: (0, 180, 0, 180) -> (+, 0, -, 0)
- Δp=-1: (0, 90, 180, 270) -> (+, -, +, -)
- Δp=0: (0, 0, 0, 0) -> (+, 0, -, 0)

- Однако
- Δp=1: (0, 270, 180, 90) -> (+, +, +, +)

Выбор одной когерентности

- Приёмник: (0, 270, 180, 90)
- Δp=-3: (0, 270, 180, 90) -> (+, +, +, +)
- Δp=-2: (0, 180, 0, 180) -> (+, 0, -, 0)
- Δp=-1: (0, 90, 180, 270) -> (+, -, +, -)
- Δp=0: (0, 0, 0, 0) -> (+, 0, -, 0)
- Однкао
- Δp=1: (0, 270, 180, 90) -> (+, +, +, +)
- Необходимо дополнительное циклирование

IT'S MORE than a UNIVERSITY

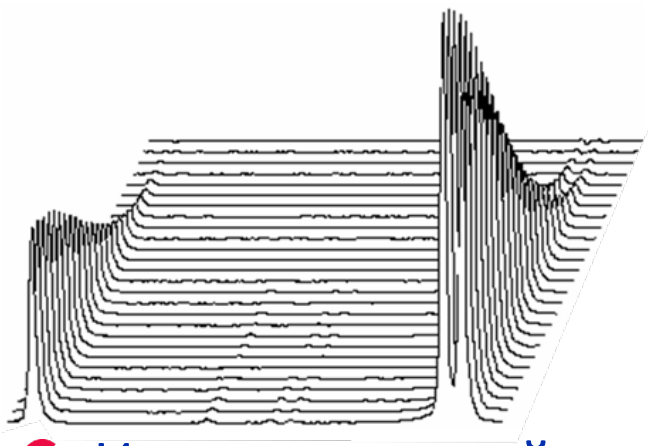
ITMO UNIVERSITY

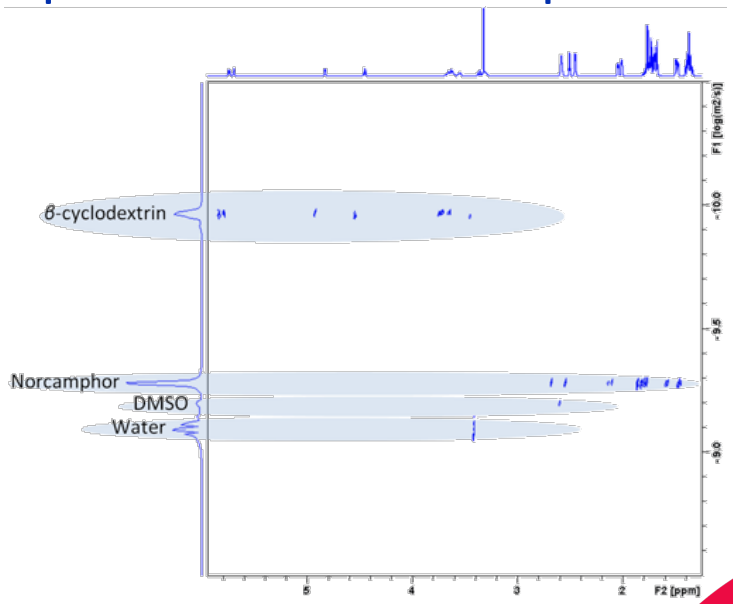
Многомерная спектроскопия

ITMOre than a UNIVERSITY

DOSY

- Вид представления экспериментов по измерению диффузии в качестве 2D-графиков

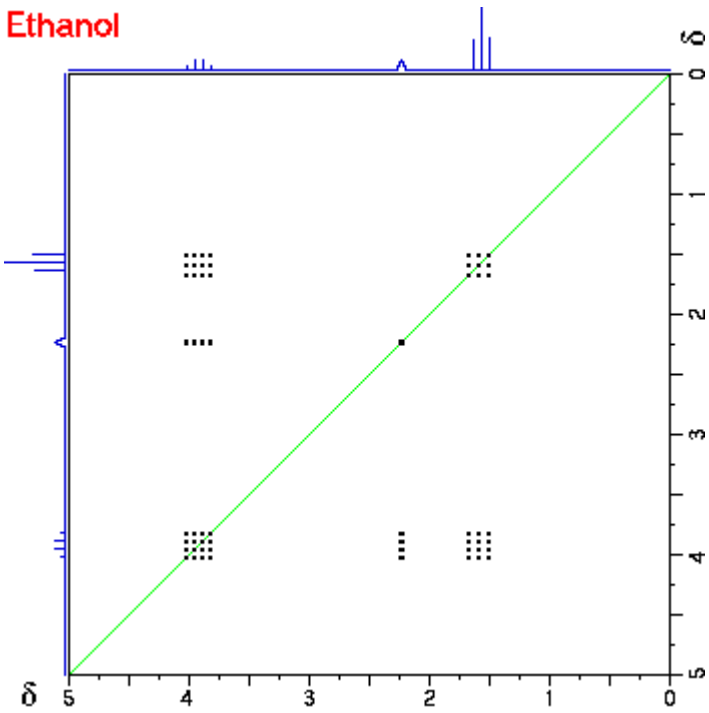




- Использует двойное преобразование Фурье/(псевдо)Лапласа

2D COSY

- Диагональные и неодиагональные пики
- Диагональные содержат информацию, аналогичную 1D-спектру
- Недиагональные показывают связь спиновых популяций

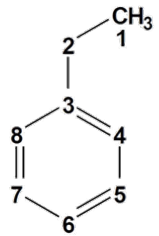


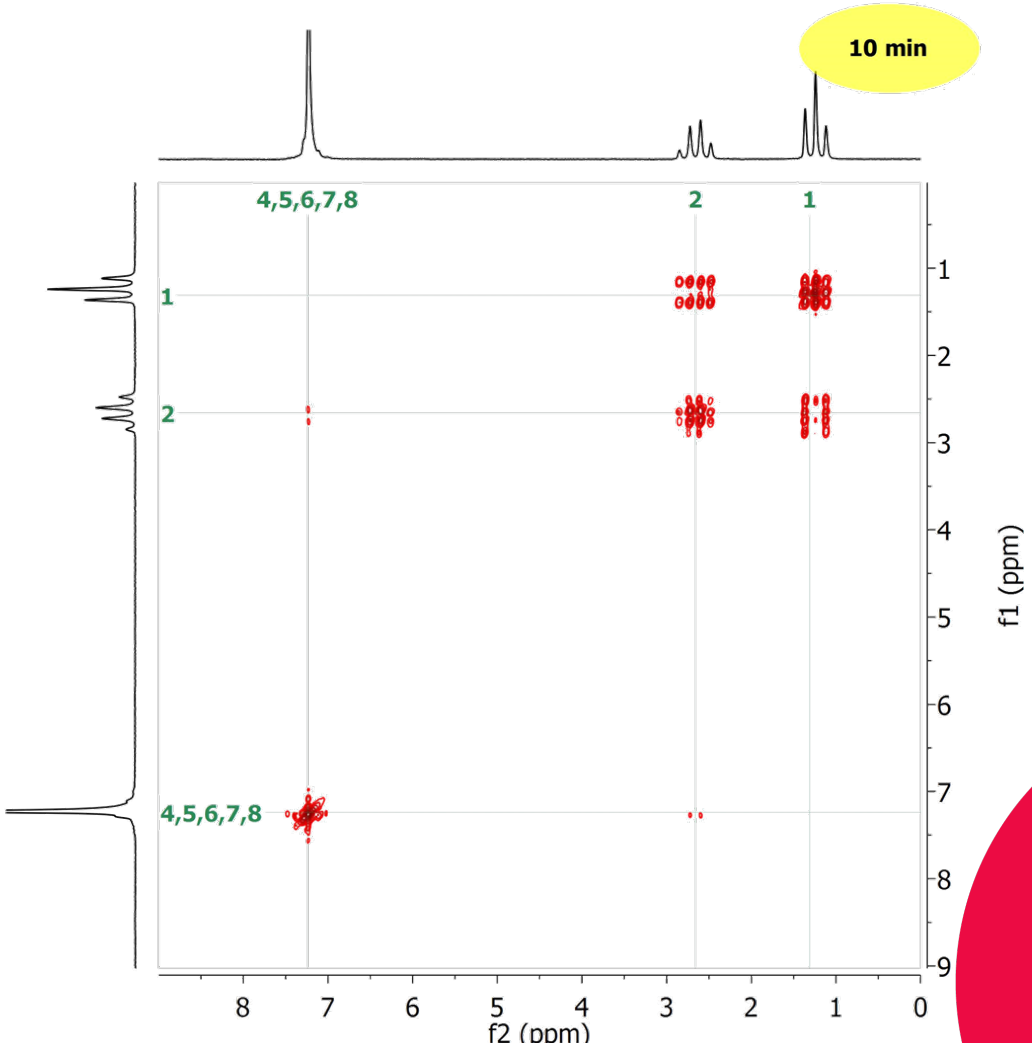
IT'sMOre than a UNIVERSITY

2D COSY – этилбензол

magritek

Ethylbenzene
Solvent = $CDCl_3$
Concentration = 250 mM
Number of scans = 1
Total experimental time = 10 min
Frequency = 61 MHz

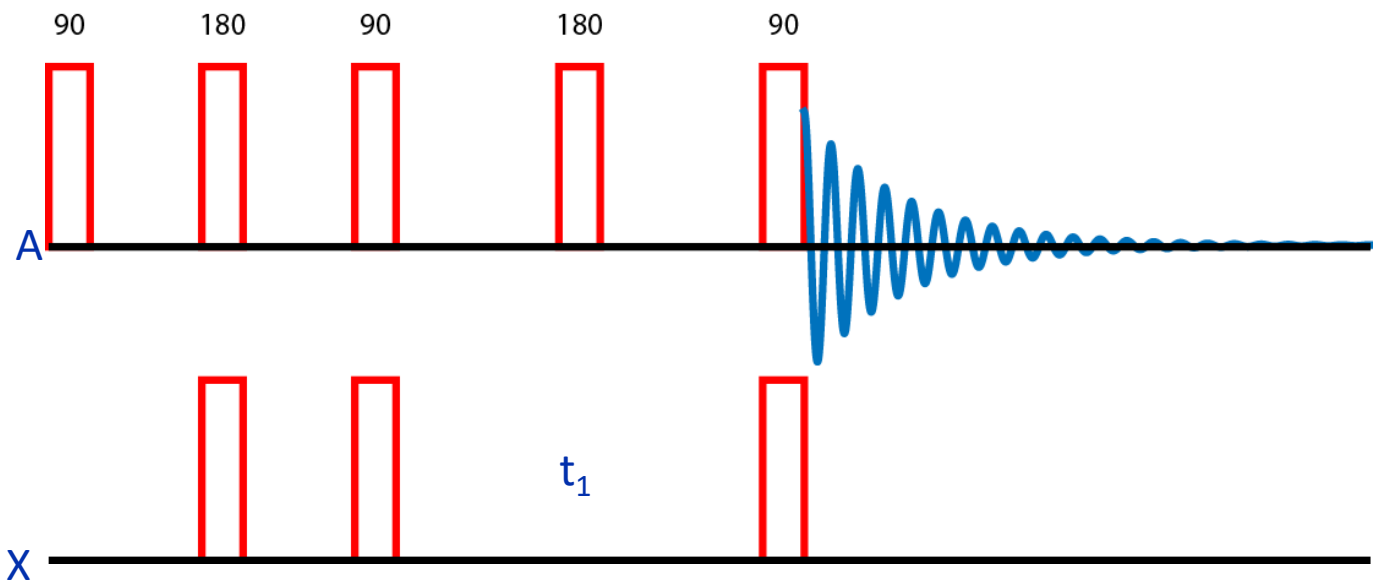




IT'S MOre than a UNIVERSITY

COSY для различных ядер - HSQC

- Содержит подготовку противофазной намагниченности на спинах A, перенос намагниченности на спиновую систему X, эволюцию системы X (t_1) и обратный перенос на систему A



IT'sMOre than a UNIVERSITY

HSQC

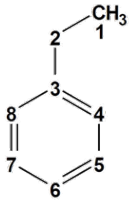
- По оси t_1 – спектр спиновой системы X
- По оси FID – спектр спиновой системы A (возможно, необходима развязка спиновых систем во время приёма)
- Интенсивность сигнала модулирована синусом произведения константы связи и времени подготовки противофазной намагниченности (нет связи – нет пика)

IT'sMOre than a UNIVERSITY

HSQC - этилбензол

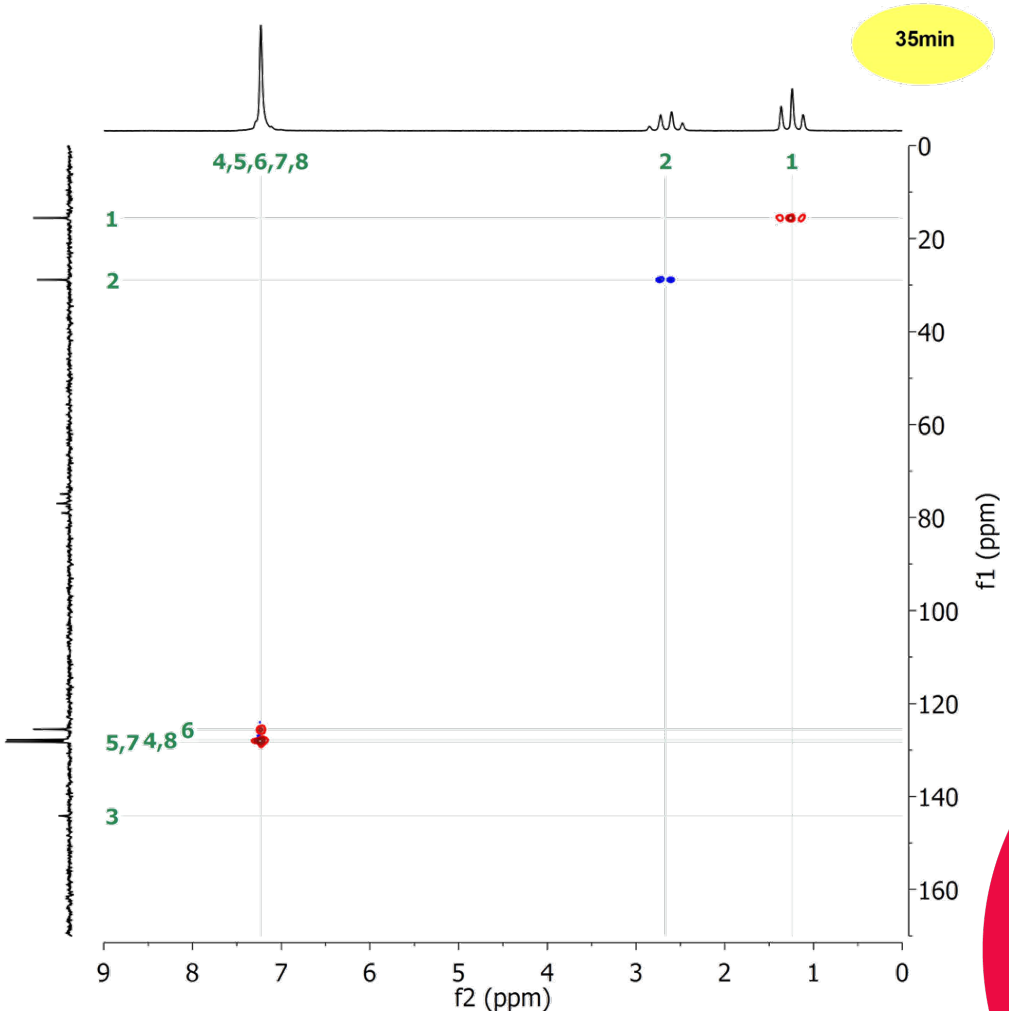
magritek

Ethylbenzene
Solvent = $CDCl_3$
Concentration = 1 M
Number of scans = 4
Repetition time = 2 s
Total experimental time = 35 min
Frequency = 15 MHz



Blue = CH_2

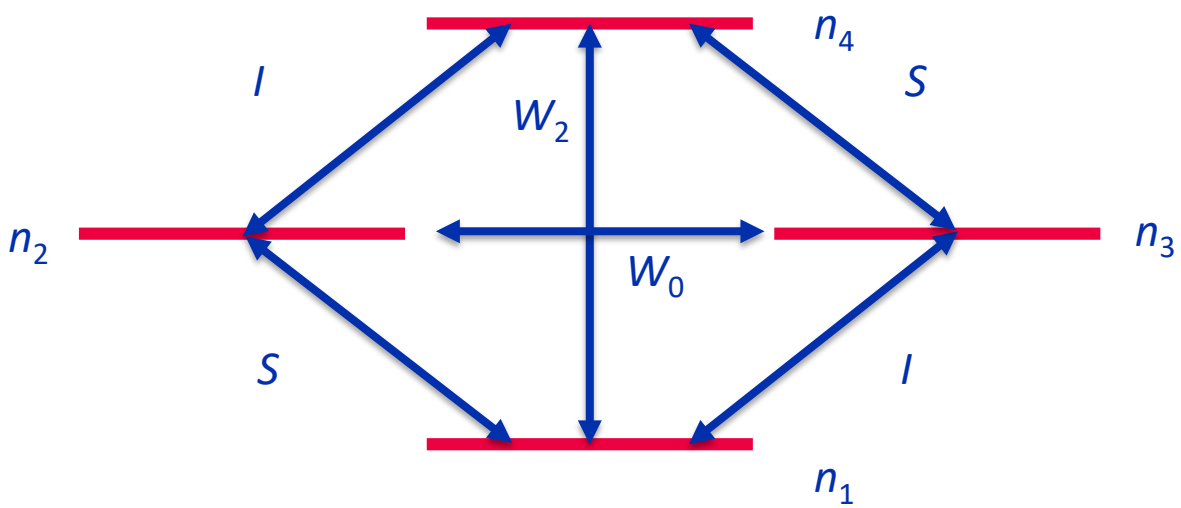
Red = CH and CH_3



IT'S MOre than a UNIVERSITY

Ядерный эффект Оверхаузера

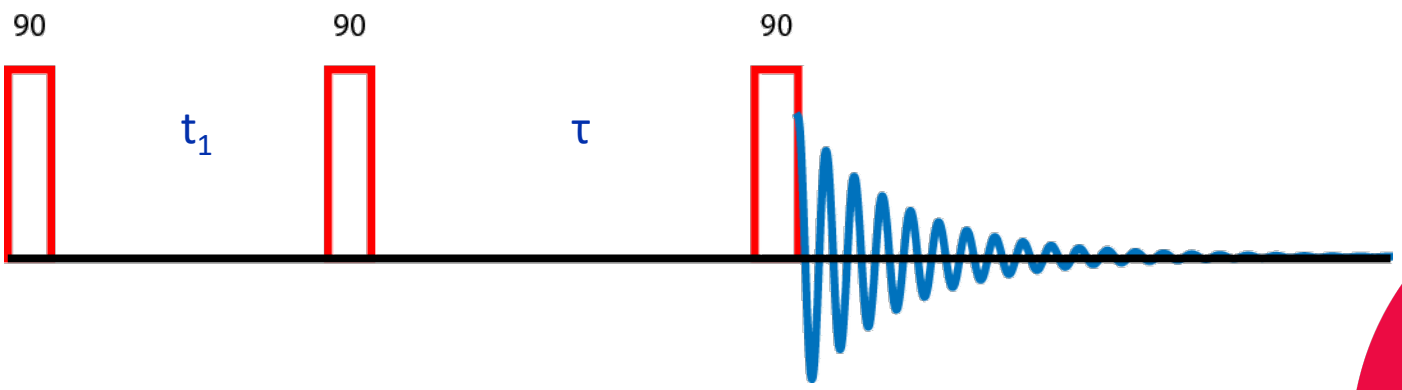
- Релаксационный механизм (диполь-дипольное взаимодействие)
- После насыщения S: W_0 – отрицательный NOE, W_2 – положительный NOE



IT'S MOre than a UNIVERSITY

NOESY

- Модуляция продольной намагниченности по частоте химического сдвига (t_1)
- Перенос намагниченности (τ)



IT'sMOre than a UNIVERSITY